

**Российская Академия наук  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Федеральное агентство научных организаций  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук  
Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных  
систем» научного совета по физической химии РАН  
Кубанский Государственный Университет  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**



## **СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

**V Международная конференция  
«Супрамолекулярные системы на  
поверхности раздела»**

*11 сентября – 15 сентября 2017 г.*

**ТУАПСЕ**

**ОРГКОМИТЕТ**  
**V Международной конференции**  
**«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»**

Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель  
Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя  
Горбунова Ю.Г., чл.-корр. РАН (ИОНХ 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)  
Винокуров Е.Г., д.х.н., проф. (РХО им. Менделеева, РХТУ, 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 W., 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 КазНИЦ 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)	к.х.н. Шапагин А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Соколов М.Е. (КубГУ, Краснодар)	Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
д.х.н. Щербина А.А. (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

Tsivadze A.Yu.

*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.

# ДИСКОТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ И ПЛОСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА<sup>1</sup>

Арсланов В.В.

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

Обсуждаются вопросы формирования организованных планарных ансамблей из дискотических недифильных молекул типа тетра-мезо-замещенных порфиринов и плоских ультратонких наночастиц типа оксида графена. Наряду с проблемами получения ультратонких пленок с однородной ориентацией молекул или наночастиц, рассматриваются вопросы мезоскопической самоорганизации смешанных систем и перспектив их использования при создании металл-органических каркасов и основанных на них материалов и устройств (органическая фотовольтаика, сенсорика и др).

При анализе этих вопросов будет продемонстрировано, как взаимодействия между элементами различных размеров могут привести к мезомасштабной сборке, трансформации и реорганизации гибридных органических-неорганических строительных блоков для получения мозаичных архитектур, массивов наночастиц и возникающих наноструктур со сложной формой и иерархией. Сходство геометрии и взаимодействий, определяющих образование стекинг-структур обеих молекулярных и нано(микро)размерных систем, способствуют мезоскопической самоорганизации и получению функциональных планарных материалов.

Особое внимание уделено формированию сложных 2D металл-органических каркасов с участием разноразмерных тектонов, представляющих собой зарождающийся тип 2D мезо-архитектур.

Отмечено, что организация наноструктур на мезоскопических масштабах является ключевой задачей при разработке интегрированных материалов нового поколения с расширенными функциями.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512

## PORPHYRIN-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS ON SOLIDS: STRUCTURE VS PROPERTIES<sup>1</sup>

Alexandra I. Zvyagina<sup>1</sup>, Andrey A. Shiryaev<sup>1</sup>, Alexander E. Baranchikov<sup>1</sup>, Vladimir V. Chernyshev<sup>1</sup>, Yulia Yu. Enakieva<sup>1</sup>, Alexander A. Ezhov<sup>2</sup>, Dmitry A. Grishanov<sup>3</sup>, Vladimir V. Arslanov<sup>1</sup>, Ivan N. Meshkov<sup>1</sup>, Maria A. Kalinina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and electrochemistry, RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow, kalinina@phyche.ac.ru*

<sup>2</sup>*Faculty of Physics, MSU, 1-2 Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow*

<sup>3</sup>*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow,*

The design of metal-organic frameworks on solid surfaces (SURMOFs), a new class of solid-integrated porous materials, which offer extraordinary properties for sensing, catalysis and molecular electronics, becomes a progressively popular field of studies in surface science. We developed a method for preparation of composite of graphene oxide (GO) and zinc tetra-substituted porphyrin SURMOFs, which is potentially useful as synergetic catalyst, on planar solids. [1, 2] The SURMOF films were assembled via layer-by-layer coordination of zinc pyridyl- and carboxyl-substituted porphyrins with ZnAc<sub>2</sub> clusters on the ultrathin surface coatings of GO. The template GO monolayers were prepared through entropy-driven self-assembly at the hexane/water interface. Microwave autocatalytic reduction was for the first time applied to produce extended surface coatings of highly reduced GO. UV-vis spectroscopy provided evidence for a stepwise assembly of the deposited SURMOF films on these GO films. By using a combination of X-ray and microscopy methods, we found that the resulting GO-associated SURMOFs exhibit leaflet-like planar morphologies with the out-of-plane periodicity different from that of synthetic bulk materials with similar composition. The electrochemical studies showed a synergetic response of the hybrid structures. Our method offers a route to generate new types of nanocomposites as solid-immobilized membranes and synergistic photocatalytic surface coatings using the GO monolayers as growth-guiding scaffolds.

### References:

- [1] A. Zvyagina, A. Shiryaev, A. Baranchikov, V. Chernyshev, Yu. Enakieva, O. Raitman, A. Ezhov, I. Meshkov, D. Grishanov, O. Ivanova, Yu. Gorbunova, V. Arslanov, M. Kalinina, *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 948
- [2] E. Ermakova, I. Meshkov, Yu. Enakieva, A. Zvyagina, A. Ezhov, A. Mikhaylov, Yu. Gorbunova, V. Chernyshev, M. Kalinina, V. Arslanov, *Surface Science*, 2017, 660, 39

---

*1 Acknowledgements The work is supported by Russian Science Foundation (grant №16-13-10512).*

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ СВЕТ КАК ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ, НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

Громов С.П.<sup>1,2</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1,3</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Петров Н. Х.<sup>1</sup>, Чибисов  
А.К.<sup>1</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва, ул. Новаторов, 7А-1; E-mail: spgromov@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН

В настоящее время сформировалось новое направление – супрамолекулярная инженерия супрамолекулярных устройств и машин различного назначения.

Нами предложен уникальный класс полифункциональных фотоактивных соединений – непередельных (полиметиновых) красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров. Выполнен цикл исследований по их синтезу, установлению строения, изучению закономерностей самосборки в супрамолекулярные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексобразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных непередельных (полиметиновых) и макроциклических соединений (краун-соединений, кукурбитурилов, циклодекстринов) с участием ионов металлов, водородных связей и стэкинг-взаимодействий фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин заданной архитектуры с разнообразными свойствами. В рамках фактически одного класса соединений впервые удалось построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы супрамолекулярных фотопереклюателей, фотопереклюаемых супрамолекулярных устройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, фотоактивных *H*- и *J*-агрегатов, монослоев ЛБ, мицелл и монокристаллов, в которых можно реализовать все основные типы фото процессов.

Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ, РФФИ, Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, Royal Society, ISF.

# ORIENTATION INDUCED REDOX ISOMERISM IN MONOLAYERS AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF CROWN-SUBSTITUTED BISPHTHALOCYANINATES OF LANTHANIDES<sup>1</sup>

Selektor S.L.<sup>1</sup>, Shokurov A.V.<sup>1</sup>, Kudinova D.S.<sup>1,2</sup>, Martynov A.G.<sup>1</sup>, Gorbunova Yu.G.<sup>1</sup>, Arslanov V.V.<sup>1</sup>, Tsivadze A.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow*, <sup>2</sup>*D.I. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia*, <sup>3</sup>*N.S. Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry RAS, Moscow*, *pcss\_lab@mail.ru*

In this work we investigate the unusual process of orientation induced redox isomerization in sandwich bis-tetra-15-crown-5-phthalocyaninates of lanthanides (Pc<sub>2</sub>Ln) at air/water and air/solid interfaces. It was previously discovered for the case of Pc<sub>2</sub>Ce that upon formation of a monolayer of this complex from its chloroform solution, the tetra-valent cerium cation transforms to the three-valence state in the monolayer. The inverse transition takes place upon monolayer compression to high surface pressure and this orientation-induced pressure controlled process is reversible. Both these redox-isomeric transformations are possible due to phthalocyanine environment around the metal center, orientation factor at air/water interface and 2D compression. Actual change of cerium valence state was proved by UV-Vis spectroscopy of monolayer and X-ray photoelectron spectroscopy of Langmuir-Blodgett (LB) films deposited at different pressures. Unexpectedly, the study of the behavior of a monolayer of bisphthalocyaninates of other lanthanides – ytterbium and europium, which can be found in two stable valence states: II and III, showed similar transformations. The spectral measurements have shown that just after spreading of the complex solution onto water subphase the UV-Vis spectrum of Yb and Eu bisphthalocyaninates change. They both become similar to spectra of complexes with divalent metal centers. It is established that reversible transformations  $\text{Pc}_2\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Pc}_2\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Pc}_2\text{Yb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pc}_2\text{Yb}^{3+}$  can be performed upon cyclical compression and expansion of the monolayer. Existence of two redox-isomeric forms of both complexes is confirmed by spectral and electrochemical studies of monolayers and LB films. Particularly, such redox isomerization of course plays an important role in electrochemical multistability of the system, which is reflected in the form of an additional, third peak on CVA in the range of potentials from -1 to +1 V. Correlations between reduction and oxidation peaks positions of Pc<sub>2</sub>Ln on the ionic radius of the metal center were demonstrated. Thus, we first discovered orientation-induced and surface pressure controlled Red/Ox isomerization - mechanochemical transformation, changing the electronic system of a single molecule in lanthanide phthalocyaninates complexes. This effect can open up new possibilities for application of ultrathin films based on such compounds in development of nanosized informational devices.

---

<sup>1</sup> This work was financially supported by RFBR, grant no. 16-29-05284\_ofi\_m

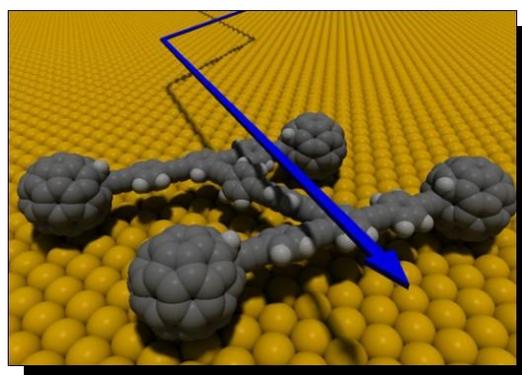
# ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИН И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ<sup>1</sup>

Горбунова Ю.Г. <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Ленинский пр. 31, стр.4, Москва;

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Ленинский пр.31, Москва  
E-mail: yulia@igic.ras.ru

Почему природа для многих жизненно важных процессов использует ансамбли фотоактивных макроциклических соединений? Как работают биологические молекулярные машины? Как черпая идеи у природы, возможно создавать синтетические системы, обладающие удивительной эффективностью, селективностью и скоростью процессов? За что получена Нобелевская премия по химии в 2016 г.? В чем отличие молекулярного переключателя от молекулярной машины и какое будущее у этой области науки?



Доклад посвящен анализу современного состояния данной области и перспективам применения молекуля

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ 14-13-01373.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ: ОТ РЕДОКС-ИЗОМЕРИИ К ФОТОКАТАЛИЗУ<sup>1</sup>

Лобанов А.В.

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

Двухпалубные фталоцианинаты лантанидов LnPc<sub>2</sub> обладают высокой стабильностью, интенсивным поглощением в области 630-750 нм и могут быть использованы в различных технологических приложениях.

Предложены способы получения супрамолекулярных комплексов двухпалубных фталоцианинатов лантанидов (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) с полимерами, биополимерами и наночастицами различной природы. Во всех изученных системах установлена корреляция между положением максимумов полос поглощения LnPc<sub>2</sub> и ионным радиусом металла-комплексообразователя. В супрамолекулярных комплексах LnPc<sub>2</sub> с макромолекулами и наночастицами обнаружены процессы редокс-изомерии, определяемые природой солубилизатора [1]. В результате предложены прототипы сенсорных систем для определения альбумина и наночастиц кремнезема. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие LuPc<sub>2</sub> и YbPc<sub>2</sub>, для которых также установлен сенсорный отклик на альбумин и нанокремнезем в водной фазе. В целом показана перспективность разработки сенсорных устройств на основе изученных систем.

Обнаружено, что анионные формы LuPc<sub>2</sub> и YbPc<sub>2</sub> проявляют фотокаталитические свойства в растворах, содержащих молекулярные доноры и акцепторы электрона [2]. Так, при стационарном освещении происходит фотокатализируемое фталоцианинатами восстановление нафтохинонов по первому кинетическому порядку. Процесс сопровождается обратимым переходом LnPc<sub>2</sub> из анионной в нейтральную радикальную форму.

В докладе обсуждаются возможности использования специфических свойств двухпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов для фотокатализа и количественного определения био- и нанообъектов.

1. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, **50**, 465.
2. Громова Г.А., Лобанов А.В., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2017, **53** (в печати).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-03-03591, № 17-04-01009), Программы Президиума РАН № 22.

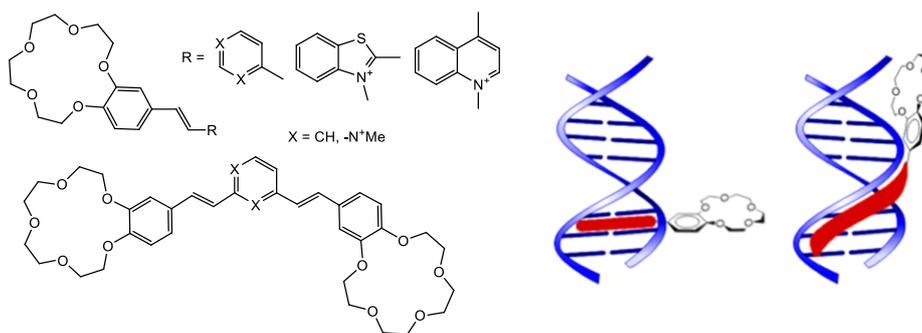
# FLUORESCENT DNA MARKERS BASED ON MONO- AND STYRYL DYES<sup>1</sup>

Olga A. Fedorova<sup>1</sup>, Daria V. Berdnikova<sup>1</sup>, Yuri V. Fedorov<sup>1</sup>, Teimur M. Aliev<sup>1</sup>,  
E. Gulakova<sup>1</sup>, Heiko Ihmels<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Vavilova 28, 119991 Moscow, Russia, E-mail: fedorova@ineos.ac.ru

<sup>2</sup>Universität Siegen, Department Chemie-Biologie, Organische Chemie II, Adolf-Reichwein-  
Str. 2, 57068 Siegen, Germany, E-mail: ihmels@chemie.uni-siegen.de

Cyanine dyes, in particular styryl dyes, exhibit remarkably high affinity towards nucleic acids along with a significant change of their photophysical properties upon DNA binding. These properties are used for DNA detection and quantification in a variety of methods and techniques such as the polymerase chain reaction, DNA fragment sizing, DNA staining, DNA damage detection, flow cytometry, and evaluation of biological activity. Although interactions of several styryl dyes with DNA have already been described, only relatively few investigations include sufficient data to deduce the binding modes. In this respect, DNA-binding properties of 15-crown-5-derived mono- and bis-styryl dyes were investigated in the presence of calf thymus DNA (Fig.1). To access the factors that influence the DNA association in the series of these ligands, the structure of the molecules was varied by either changing size of the heterocyclic moiety or altering the position of the styryl substituents. The major binding mode for the monostyryl dyes is intercalation, for bisstyryl dyes the interaction with DNA through the minor groove binding was found. Notably, binding of the dyes to the nucleic acids leads to a fluorescence enhancement by a factor of up to 54.



**Fig. 1.** Structures of the studied dyes and models of their interactions with DNA

Recently, we described novel oxidative photocyclization of styryl substituted azines to polycyclic heteroaromatic cations involving formation of a new C-N bond. This photochemical transformation was successfully used for *in situ* generation of a DNA-intercalating photoproduct directly in the presence of nucleic acid representing a rare example of photocontrolled binding with DNA.

<sup>1</sup> This work was supported by RSF grant №16-13-10226

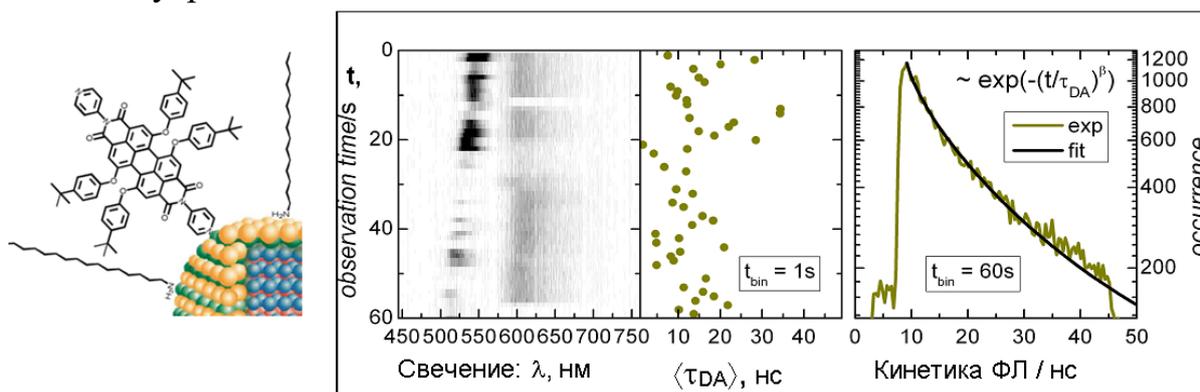
# ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ НАНООБЪЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ Si/SiO<sub>2</sub>: КРАСИТЕЛИ, КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ И НАНОАНСАМБЛИ «КВАНТОВАЯ ТОЧКА-КРАСИТЕЛЬ»<sup>1</sup>

Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Степанов М.А.<sup>1</sup>, Краузе С.<sup>2</sup>, Крассельт К.<sup>2</sup>, фон Борцисковски К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики Технического университета Хемнитца, Германия

На примере исследования спектров и кинетики фотолюминесценции одиночных молекул красителей (перилен-бисимидов, DPI), полупроводниковых квантовых точек (КТ), стабилизированных длинноцепочечными аминами (CdSe/ZnS-AM), а также одиночных наноансамблей КТ-DPI рассматриваются принципы, возможности и применения современных методов многоканальной спектроскопии с высоким пространственным и временным разрешением. В этих условиях удается получать уникальную спектральную информацию, позволяющую выявлять физико-химические свойства одиночных центров и их селективное взаимодействие с окружением без усреднения по ансамблю.



В экспериментах по спектроскопии одиночных центров образцы готовились методом быстрого ротационного выпаривания ("spin coating") из растворов  $C=5 \cdot 10^{-11}\text{M}$  на очищенную поверхность Si/SiO<sub>2</sub> (толщина слоя SiO<sub>2</sub> составляла 100 нм) или на очищенную кварцевую подложку. Измерения спектров и кинетики фотолюминесценции одиночных молекул DPI и нанообъектов были выполнены на лабораторном конфокальном микроскопе, лазерное возбуждение подводилось к микроскопу с помощью оптического волокна и фокусировалось на поверхность образца с помощью объектива.

В докладе анализируются принципиальные свойства одиночных объектов, фиксированных на жестком носителе: неэргодический характер квантовых излучателей, конформационная динамика молекул красителей, временная спектральная динамика, синхронность мерцаний интенсивности свечения в условиях переноса энергии КТ→краситель.

<sup>1</sup> Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3» (Беларусь) и DFG Priority Unit FOR 877 (Германия).

# 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).

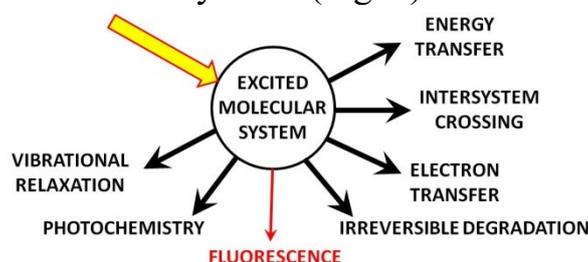


Fig. 1. Possible (not comprehensive) relaxation pathways of excited molecular or supramolecular systems

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. Next to chemical sensing, also the 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.

I thank the ERA.Net Rus Plus DONOS-311 program for financial support.

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «TiO<sub>2</sub>–ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ»

Ибраев Н.Х.\*, Селиверстова Е.В.\*, Ищенко А.А.\*\*,  
Кудинова М.А.\*\*

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

*\*\*Институт органической химии НАН Украины ул. Мурманская 5, 02660 Киев, Украина*

В настоящее время растет интерес к DSSC солнечным элементам и проблема поиска недорогих, но эффективных, органических красителей – сенситизаторов для солнечных ячеек является актуальной. Скварилиевые красители привлекают внимание исследователей благодаря уникальным спектрально-люминесцентным свойствам и высокой фото- и термостабильности. Благодаря цвиттер-ионной структуре, обеспечивающей эффективный внутримолекулярный перенос заряда от концевых гетероциклических групп к скварилиевому фрагменту сквараины являются многообещающим объектом для DSSC ячеек.

В данной работе исследован фотоиндуцированный перенос электрона от скварилиевых красителей к полупроводнику TiO<sub>2</sub>. Для этого был синтезирован новый скварилиевый краситель с функциональными сульфогруппами в индолениновых гетероциклах (K1). Были изучены спектрально-люминесцентные, кинетические и фотовольтаические характеристики синтезированного красителя в растворах и на поверхности полупроводника (TiO<sub>2</sub>) и диэлектрика (SiO<sub>2</sub>) в сравнении с его нефункционализированным аналогом (K2).

Измерения показали, что введение сульфогрупп в молекулу красителя приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и флуоресценции. При этом квантовая эффективность флуоресценции и коэффициенты экстинкции красителей практически не зависят от присутствия функциональных групп. При измерении абсолютного квантового выхода и времени жизни флуоресценции красителей на полупроводниковой и диэлектрической поверхностях показано, что введение сульфогрупп в структуру красителя увеличивает его электронно-донорные свойства за счет концентрирования электронной плотности молекулы красителя на якорных группах.

Это было подтверждено измерениями фотовольтаических параметров солнечных ячеек, сенситизированными красителями K1 и K2. Так, для ячейки с красителем K2, несмотря на типичное для данного класса красителей значение напряжения, было зарегистрировано низкое значение плотности тока короткого замыкания (0,03 мА/см<sup>2</sup>). Значения фактора заполнения и КПД ячейки также невелики. В то же время, практически все параметры, зарегистрированные для DSSC с красителем K1 имеют более высокие значения, чем для K2. Так, значение тока короткого замыкания ячейки, сенситизированной K1 равно 0,62 мА/см<sup>2</sup>, а КПД увеличилось с 0,008 % до 1%.

# NMR STUDY OF MOLECULAR STRUCTURE, PARAMAGNETIC PROPERTIES, CONFORMATIONAL DYNAMICS OF LANTHANIDE COMPLEXES WITH MACROCYCLIC O, N-DONOR LIGANDS<sup>1</sup>

S.P. Babailov<sup>1</sup>, E.N. Zapolotsky<sup>1</sup>, P.A. Stabnikov<sup>1</sup>, YanYang Qu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB of the Russian Academy of Sciences, Lavrentyev, 3, Novosibirsk, Russia; E-mail: babajlov@niic.nsc.ru*

<sup>2</sup>*Institute of Chemical Materials, CAEP, P. O. Box 919-311 Mianyang Sichuan, 621900 (P. R. China); E-mail: quyang544@126.com*

Lanthanide complexes (Ln) the wide use in many fields of science and technology, such as practical use in magnetic resonance imaging (MRI); Gd<sup>3+</sup> complexes application as relaxation contrasts [1]. Herein, a new practical application of paramagnetic complexes Ln (where Ln ≠ Gd) as NMR probes of fast molecular dynamics and local absolute temperature in liquid (organic and aqueous) was proposed and experimentally tested. The conformational dynamics is based on the fact that in the Ln complexes, due to significant paramagnetic lanthanide-induced shifts (LIS), the range of the chemical exchange rates available for measurement of the chemical exchange rate constants in the NMR spectra is broadened by several orders of magnitude compared with the corresponding range in diamagnetic compounds. Some examples of the kinetics of intermolecular and conformational dynamics in different ligand complexes with crown ethers, phenanthroline, bipyridyl, NO<sub>3</sub>, *beta*-diketones, diisobutyldithiophosphines, and also with DOTA-like ligands were studied by NMR in this paper. In particular, a monotonous change in the energy parameters of the molecular dynamics was observed in several series of complexes as a function of the radius of the cation Ln (as one of the new manifestations of the lanthanide compression effect).

Thermo-sensory application of Ln complexes is based on the essential dependence of LIS on temperature. This is experimentally tested *in vitro* and *in vivo* using both NMR spectrometers (from 200 to 800 MHz) and MRI instruments. Further research in the future may give a new MRI thermo-sensory technique for the diagnosis of a number of diseases, including inflammation and oncology.

[1] Babailov, S.P. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 2008, 1, 1.

---

<sup>1</sup> This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 14-03-00386-a).

# МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФДТ<sup>1</sup>

Кустов А.В.<sup>1-3</sup>, Белых Д.В.<sup>4</sup>, Кудаярова Т.В.<sup>2</sup>, Березин Д.Б.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>3</sup> Ивановская государственная медицинская академия

<sup>4</sup> Институт химии Коми НЦ РАН

Разработка и внедрение новых препаратов для эффективного лечения онкологических заболеваний и борьбы с мультирезистентными штаммами становится все более актуальной задачей. Традиционные методы лечения онкологических больных, несмотря на достижения хирургии, новых методов лучевой терапии, а также наличия множества средств химиотерапии, не могут полностью удовлетворить требования клинической практики. Рост полирезистентности патогенных микроорганизмов и, особенно, их нозокомиальных штаммов к антибиотикам определяет необходимость поиска новых препаратов, которые обладали бы высокой эффективностью и достаточной терапевтической широтой. Фотодинамическая терапия (ФДТ), доказавшая свою перспективность за последние 20 лет, позволяет достичь существенного прогресса в решении обеих проблем путем селективного накопления и избирательной фотоинактивации атипических и микробных клеток. Нами получена линейка новых фотосенсибилизаторов (ФС) хлоринового и порфиринового ряда, содержащих в качестве функциональных заместителей фрагменты лекарственных препаратов, заряженные или полярные группы. Проведены обширные исследования свойств полученных соединений в твердой фазе, растворах и на поверхности раздела ж/ж и ж/тв. В докладе представлены полученные результаты по генерации активных форм кислорода, самосборки ФС в супрамолекулярные агрегаты в водных и водно-органических средах, особое внимание уделено моделированию трансмембранного транспорта и исследованию распределения ФС и их функциональных фрагментов между водной (фосфатный буфер) и липидной (1-октанол) фазами. Представлены результаты обширных исследований антибактериальной активности ФС в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) микроорганизмов, а также патогенных грибов (*Candida albicans*) на плотных и жидких питательных средах, а также непосредственно в остром эксперименте на раневой поверхности у лабораторных животных.

---

<sup>1</sup> Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00096)

# ФОТОПОВРЕЖДЕНИЕ ЭРИТРОЦИТОВ И ЛИПОСОМ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРОФИЛЛА А

Белых Д.В.<sup>1</sup>, Шевченко О.Г.<sup>2</sup>, Фирсов А.М.<sup>3</sup>,  
Котова Е.А.<sup>3</sup>, Худяева И.С.<sup>1</sup>, Антоненко Ю.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии КомиНЦ УрО РАН, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48. E-mail: belykh-dv@mail.ru

<sup>2</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28.

<sup>3</sup>НИИ ФХБ имени А.Н.Белозерского МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1/73

Фотоповреждение клеточных мембран является одним из основных механизмов фототоксичности противоопухолевых и антибактериальных фотосенсибилизаторов (ФС). В связи с этим большой интерес вызывает выявление деталей взаимодействия ФС с биомембранами, обеспечивающего фотоповреждение последних. Предпринятое в настоящей работе сопоставление результатов исследования процессов фотогемолиза эритроцитов и модификации липосом, сенсibilизированных производными хлорофилла *a* и металлокомплексами на их основе позволило предположить, что в случае безметалльных хлоринов (рисунок 1) фотомодификации подвергается липидный бислой, а в случае порфиринов переходных металлов (рисунок 2) взаимодействие с эритроцитарной мембраной носит более сложный характер.

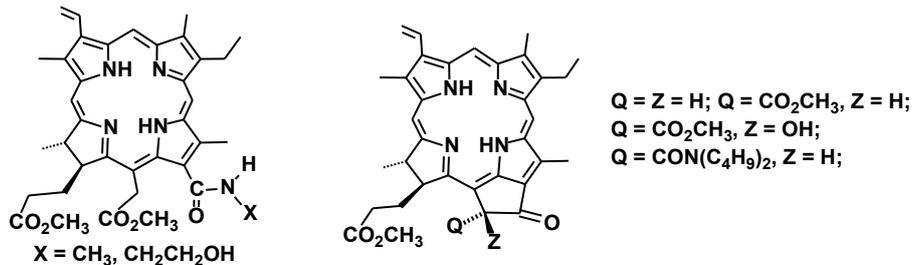


Рисунок 1.

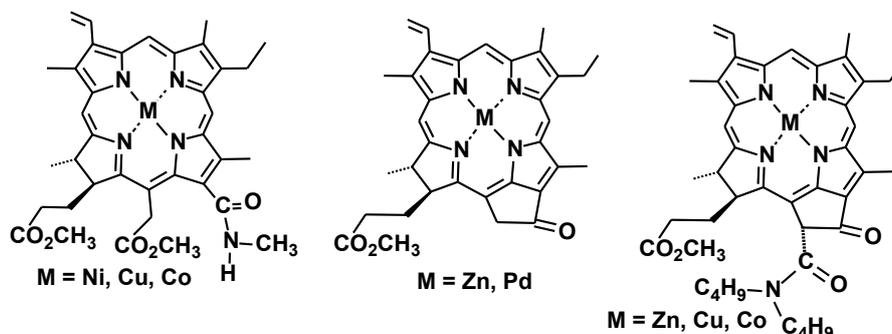


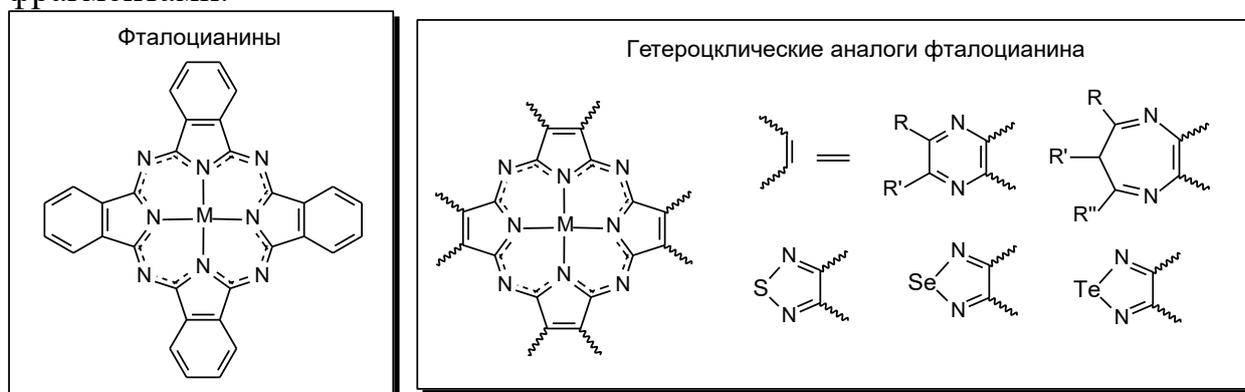
Рисунок 2.

# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ФТАЛОЦИАНИНОВ

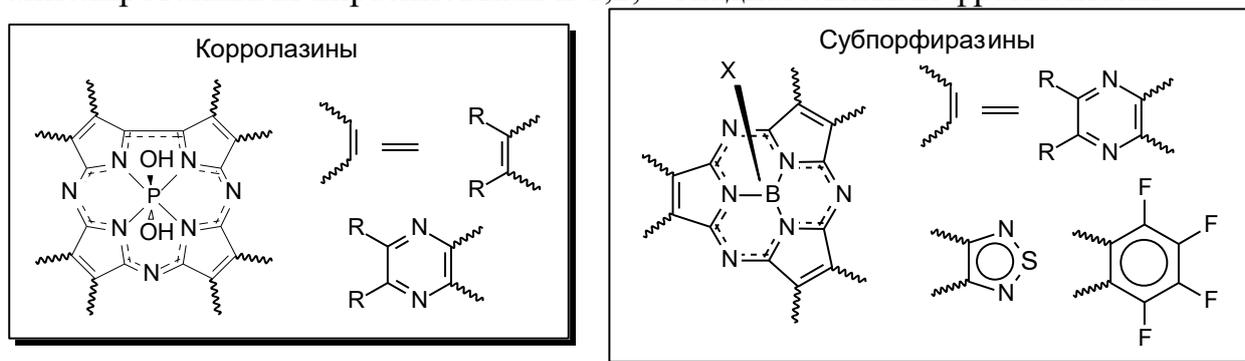
П.А. Стужин

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000 Иваново, Россия, stuzhin@isuct.ru

В лекции рассматриваются методы синтеза, особенности строения и свойств гетероциклических аналогов фталоцианина, в которых вместо бензольных колец к пиррольным кольцам порфиразинового макроцикла аннелированы фрагменты ароматических гетероциклов. При этом основное внимание уделено наиболее доступным производным, получающимся на основе диаминамалеодинитрила – порфиразином с аннелированными 1,2,5-халькогенадиазольными, пиразиновыми, а также 1,4-дiazепиновыми фрагментами.



Представлены недавно полученные результаты исследований порфиразиноидов с сокращенным макроциклом – корролазинов и субпорфиразинов с аннелированными пиразиновыми и 1,2,5-тиадиазольными фрагментами.



Автор благодарит за поддержку Российский научный фонд (16-13-01522).

## Литература:

1. Stuzhin P. A., Ercolani C. Porphyrazines with annulated heterocycles In: Porphyrin Handbook. Volume 15/ edited by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Amsterdam, Elsevier Science, **2003**. P. 263-364.
2. Donzello M. P., Ercolani C., Stuzhin P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1530-1561
3. DONZELLO M.P., ERCOLANI C., NOVAKOVA V., ZIMCIK P., STUZHIN P.A. *COORD. CHEM. REV.* **2016**, 309, 107–179.

# 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**

## ГИБРИДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ 3D НАНОСТРУКТУРЫ И ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ<sup>1</sup>

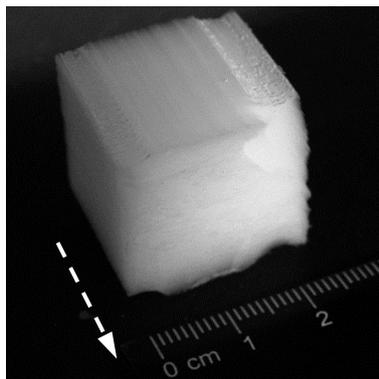
А.Н. Ходан<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, А.В. Быков<sup>3</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1</sup>, А.Е. Баранчиков<sup>2</sup>,  
В.К. Иванов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН Москва, Ленинский проспект, 31, стр.4; E-mail: [anatole.khodan@gmail.com](mailto:anatole.khodan@gmail.com)

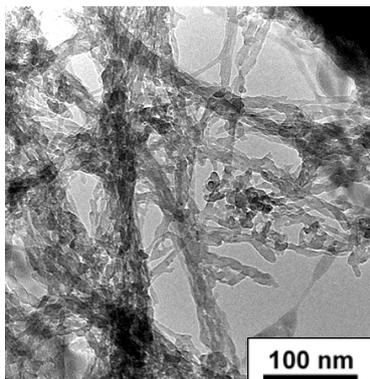
<sup>2</sup>ИОНХ РАН; Москва, Ленинский проспект, 31; E-mail: [ivanov@oxide.ru](mailto:ivanov@oxide.ru)

<sup>3</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1,  
Москва; E-mail: [andrey.lutyu@yandex.ru](mailto:andrey.lutyu@yandex.ru)

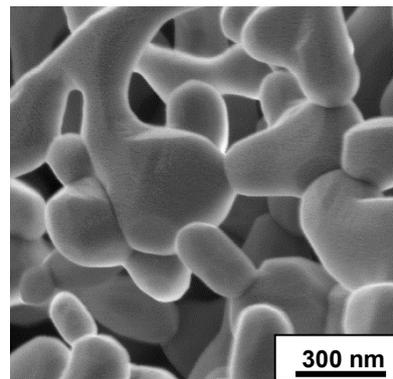
Изучение функциональных свойств 1D, 2D и 3D структур и наноматериалов является актуальным направлением развития физики конденсированного состояния. Новые функциональные структуры и устройства позволили существенно улучшить качество фотоэлектрических преобразователей, повысить эффективность каталитических и фотокаталитических процессов, улучшить чувствительность различных химических сенсоров и датчиков... Высокая функциональная эффективность 3D наноматериалов зависит как от площади рабочей поверхности, так и от физико-химического и электронного состояния привитых активных функциональных групп, кластеров и наночастиц. Оксидные 3D наноструктуры исследуются в ИФХЭ РАН более 10 лет, в частности, высокопористые монолиты из оксигидроксида алюминия (ПМОА).



Образец ПМОА



ПЭМ изображение  
ПМОА



ПМОА после отжига  
1300 °C

Термическая обработка ПМОА в сочетании с последующей химической модификацией поверхности позволяет получать различные функциональные свойства наноматериалов. Таким способом были получены гибридные материалы с поверхностью модифицированной: фталоцианинами, монослоями  $\text{SiO}_2$ , наночастицами  $\text{TiO}_2$  (2 – 5 нм),  $\text{CeO}_2$  (6 – 8 нм),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$  и металлическим  $\text{Ni}$ . Данная лабораторная технология позволила создать композиты, перспективные для оптики диапазона ТГц, а также мембраны нового типа для топливных элементов на суперпротониках ( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ).

<sup>1</sup> Часть данной работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-53-150007 НЦНИ\_а).

## PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF AMPHIPHILIC SPYROPYRAN IN LANGMUIR MONOLAYERS

Raytman O.A.<sup>1</sup>, Zaychenko N.L.<sup>2</sup>, Lyubimov A.V.<sup>2</sup>, Arslanov V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *IPCE RAS, 119071, Leninsky prosp. 31-4, Moscow, pcss\_lab@mail.ru*

<sup>2</sup> *ICP RAS, 119991, ul. Kosygina, 4, Moscow*

The steady interest for studies of photochromic properties of monolayers and ultrathin films of optically active compounds at interfaces is due to intensive development of molecular electronics, microsensors, production of optical memory devices, etc. At the same time, Langmuir monolayer method and Langmuir-Blodgett (LB) technique provide possibility for assembly of multilayered planar structures with controllable film thickness and molecular orientation in the layers. The ability to control the properties of LB films via external stimuli is one of the key moments in development of molecular machines and mechanisms, nano-devices, ultrathin optoelectronics, etc. One of the most important classes of organic photochromes is spiroopyrans, which attract intensive interest of researchers due to their ability of molecular switching. Due to this facts, in the present work, optical and physico-chemical properties of solutions of novel amphiphilic spiroopyran (SP1) and Langmuir monolayers on its basis are studied by means of absorbance spectroscopy, fiber optic spectrophotometry and Langmuir monolayer method. It is established that SP1 in spiro form does not form stable monolayers at air/water interface, while its merocyanine form can be completely spread on the water surface and forms true monolayer with a collapse pressure around 45 mN/m. This can be due to the fact that the studied photochrome in merocyanine form possesses pronounced amphiphilic properties, while closed spiroopyran form is totally hydrophobic, and this compound molecules most likely form unorganized polymolecular clusters upon increase of surface pressure. Moreover, it was shown, that upon transition from soluted state into planar one, tendency of SP1 to form J-type aggregates sharply increases, which is confirmed by appearance and increase of absorbance band around 620 nm. Dilution of SP1 molecules by cetyl alcohol allows one to decrease the aggregation degree of this compound in the monolayer and to achieve complete spreading of the spiroopyran on the water surface with simultaneous retention of photochromic properties of the substance in planar state. Thus, a principal possibility for employment of spiroopyran derivatives as operational elements of molecular mechanisms is shown.

## PHOTOCHROMIC TRANSFORMATIONS OF AMPHIPHILIC SPYRONAPHTHOXAZINE IN LANGMUIR MONOLAYERS

Fedorova O.A.<sup>1</sup>, Arslanov V.V.<sup>2</sup>, Raytman O.A.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> *INEOS RAS, Moscow, Vavilova str. 28*

<sup>2</sup> *IPCE RAS, 119071, Leninsky prosp. 31-4, Moscow, pcss\_lab@mail.ru*

One of the most important directions of supramolecular photochemistry is molecular design, synthesis, and study of physicochemical properties of photochromic compounds. At the same time, intensive studies of recent decades in the field of organized molecular ensembles (monolayers on the liquid surfaces, Langmuir-Blodgett films (LBF), self-assembled adsorption layers) have made a significant contribution to the development of the principles of creating molecular devices and functionalized surfaces. With the development of ultra-thin optoelectronic devices, monolayers based on photochromic materials are attracting increasing attention as building blocks for the operational mechanisms of these systems. In this connection, at present, studies of Langmuir monolayers of photochromic compounds are aimed at establishing a connection between the structural organization of these systems and the efficiency of photochemical transformations in them. The most important class of organic photochromes are spiroyrans and their derivatives, spyronaphthoxazines (SNO), which possess high thermal stability, a narrow absorbance band, and exhibit photochromic properties in solutions, polymeric matrices, and self-assembled monolayers. However, the properties of spyronaphthoxazines in monolayers and LBFs have not been yet studied. In this work, we present the results of studying the photochromic properties of SNO films at the air/water interface by means of Langmuir monolayer method and fiber optic spectrophotometry. Comparative studies of the photochromism of spiro[indolino-2,3'-[3h]naphtho[2,1-b]-[1,4]oxazine (SINO-18) in solutions and at the interface were carried out. The kinetic regularities of phototransformations of this compound under UV irradiation and dark relaxation are revealed. It is established that spyronaphthoxazine retains its photochromic properties both in solutions and two-dimensional condensed state. The phenomenon of the photomechanical effect in monolayers of SINO-18 was revealed and studied: under the influence of UV irradiation, the system undergoes reversible transitions from the closed spiro form to the open merocyanine one, which is accompanied by a change in the surface pressure of the monolayer. This fact indicates the potential employment of monolayers based on spyronaphthoxazines as operational elements of molecular mechanisms.

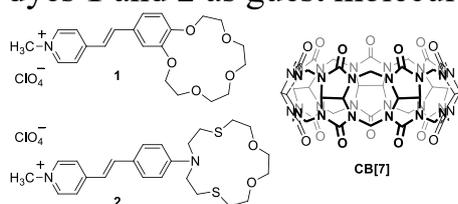
# SHUTTLING OF THE STYRYL DYE INSIDE THE CUCURBIT[7]URIL CAVITY: LIGHT-INDUCED PISTON NANOENGINE

Y.V. Fedorov<sup>1</sup>, E.Y. Chernikova<sup>1</sup>, D.V. Berdnikova<sup>1</sup>,  
O.A. Fedorova<sup>1</sup>, G. Jonusauskas<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences Vavilova str. 28, 119991 Moscow, Russia, E-mail: fedorov@ineos.ac.ru*

<sup>2</sup> *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine – UMR CNRS 5798, Bordeaux University, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France, E-mail: gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr*

At the present time creation of artificial nanoscale machines, such as molecular rotary motors, muscles, switches are becoming increasingly popular. In this work we focused on the molecular shuttles constructed from ring-shaped host molecules that encircle rod-like guest molecules due to non-covalent interactions and can reversibly switch the position between two stable points sliding along the guest. We chose the cucurbit[7]uril (CB[7]) as preferred host molecule and photoactive styryl(pyridinium) dyes **1** and **2** as guest molecules.



Considering an affinity of CB[7] towards cationic species we assumed that photoinduced ICT-based displacement of the positive charge from the pyridinium ring to an oxygen (dye **1**) or nitrogen (dye **2**) atom of the aryl fragment will shift CB[7] along the dye from the pyridinium moiety towards the styryl fragment in the excited state. The driving force of this movement is the electrostatic potential change after the intramolecular charge transfer occurs in the excited state of the dye molecule that can be externally controlled by light. Steady-state and time-resolved optical spectroscopy as well as DFT calculations provided an unambiguous evidence for the ultrafast piston-like movement of the system between two states. The shuttling process occurs in the picosecond timescale and its performance depends on the strength of the dye donor fragment. The described moving principle provides basic understanding for the future design of more sophisticated light-driven bistable elements.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 16-03-00423).

## ФОТОДЕГРАДАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ ЛИПИДНЫХ БИСЛОЕВ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ<sup>1</sup>

Д.Н. Новак<sup>1,2</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, А.В. Зайцева<sup>1</sup>, М.А. Грин<sup>2</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>,  
В.В. Арсланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского 86*

Липидные бислои на твердых подложках находят все более широкое применение в качестве простых моделей биологических мембран для исследования процесса их фоторазрушения под действием синглетного кислорода, генерируемого фотосенсибилизатором. Исследования изменений структуры таких бислоев в процессе их фотосенсибилизированной деградации должны быть весьма информативны при разработке новых сенсibiliзирующих агентов для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и инфекционных заболеваний. Поэтому основной целью данной работы стала разработка методов формирования модельных липидных бислоев на основе липида РОРС, содержащих известный фотосенсибилизатор (ФС) метиловый эфир феофорбида *a* (MeFa) и оценка возможности использования полученных бислоев для изучения механизмов фотодеструкции модельных биологических мембран в присутствии ФС. В данной работе такие модельные системы формировались на поверхности твердых субстратов с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера, который позволяет четко контролировать структуру получаемых бислоев. С помощью методов измерения краевых углов смачивания и флуоресцентной микроскопии оптимизирован молекулярный состав модели биологической мембраны на основе смешанных монослоев РОРС и MeFa. Установлено, что при мольном соотношении компонентов 10:1 модельная система сохраняет физикохимические свойства липидного бислоя, а ФС распределён в ней равномерно. Продемонстрировано, что изменение контактного угла смачивания бислоя в процессе облучения системы видимым светом в течение 0-150 мин может служить показательной характеристикой процесса его фотодеструкции. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) зарегистрированы явные изменения структуры поверхности модельного бислоя, содержащего ФС, при облучении. Морфология контрольного бислоя, не содержащего ФС, после аналогичного облучения осталась без изменений, что свидетельствует о высокой эффективности работы MeFa в предложенной модельной мембране. Таким образом, в работе оптимизирован состав модельных гибридных бислоев и продемонстрировано, что методы краевого угла смачивания и АСМ позволяют регистрировать их фотодеструкцию.

---

<sup>1</sup> *Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-53-150006 НЦНИ\_a*

# АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМФИФИЛОВ С ПИРРОЛИДИНОВОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ<sup>1</sup>

Э.А. Васильева<sup>1,2</sup>, О.Е. Елисеева<sup>2</sup>, С.С. Лукашенко<sup>1</sup>, Л.Я. Захарова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Арбузова 8; E-mail: [vasilevaelmira@mail.ru](mailto:vasilevaelmira@mail.ru)

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, К. Маркса, 68

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), которые образуются при взаимодействии мицеллообразующих амфифилов и полимеров (полиэлектролитов, ПЭ) имеют как прикладное, так и фундаментальное значение. Такие системы способны моделировать взаимодействия компонентов мембраны клеток, в частности специфические взаимодействия белков и липидов. В связи с этим в данной работе комплексом физико-химических методов изучены агрегационные, солубилизационные характеристики гомологической серии новых амфифилов с пирролидиновой головной группой, содержащих гидроксиэтильный фрагмент в отсутствие и в присутствии полимеров (полиэлектролитов). Было показано, что данные ПАВ обладают более низкими критическими концентрациями мицеллообразования по сравнению с аналогами без гидроксиэтильной группы. Вероятно, наличие этой группы вносит вклад в стабилизацию агрегатов за счет плотной упаковки на поверхности раздела фаз. Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические диаметры мицеллярных агрегатов, которые находятся в области 5 нм вне зависимости от концентрации и длины углеводородного радикала ПАВ. На примере амфифила с гексадецильным углеводородным радикалом была изучена агрегирующая способность ПАВ в присутствии полиэлектролита полиакриловой кислоты (ПАК). Было показано, что критическая концентрация агрегации (ККА) бинарных систем ПАВ-ПАК при низкой степени ионизации ПАК (вне зависимости от молекулярной массы) на 2 порядка ниже по сравнению с ККМ индивидуальной мицеллярной системы. Однако, добавки полимеров, таких как поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль (при разной концентрации и молекулярной массе) не приводили к заметным изменениям в системе. Это может быть обусловлено преобладанием электростатических взаимодействий между компонентами.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-43-02490).

# СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РЯДУ «ОДНОРОДНЫХ» НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВ

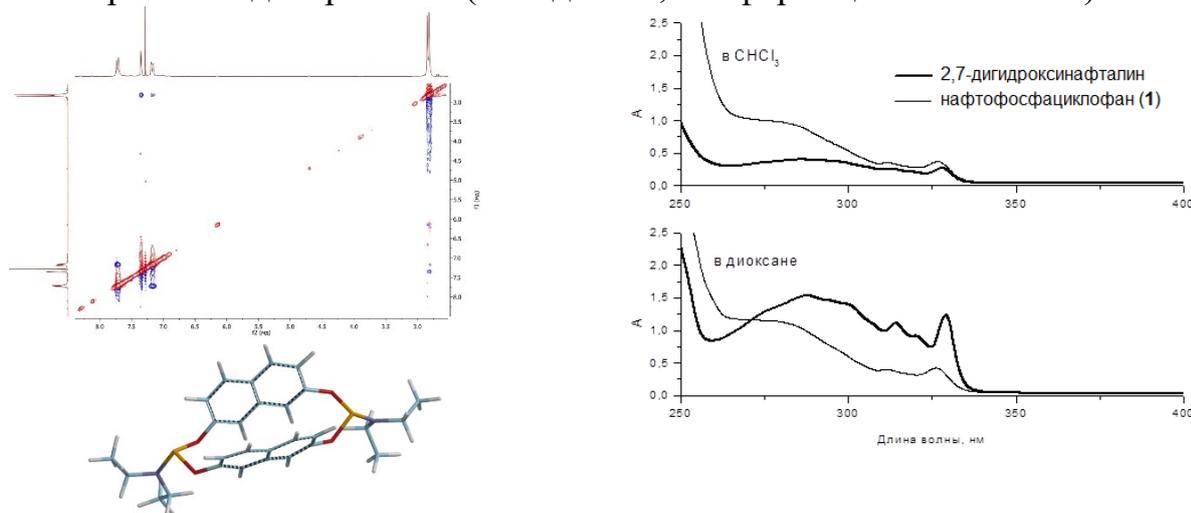
П.В. Слитиков,<sup>1</sup> Ю.Ю. Енакиева,<sup>2</sup> Г.А. Киракосян,<sup>2</sup> А.Г. Мартынов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

Изучение строения и пространственной организации сложных органических молекул является актуальной задачей. Наличие кристаллической формы позволяет однозначно установить структуру вещества, применяя РСА. Однако в случае веществ, для которых получение монокристалла затруднительно, последний является недоступным. Тем не менее, используя набор современных физико-химических методов, а также компьютерное моделирование, возможно с большой точностью определить как особенности строения молекулы, так и ее пространственную организацию.

Нами были изучены спектрально-структурные корреляции на примере «однородных» нафтофосфацicloфанов [1,2], представляющих собой объекты аморфной природы. В работе был использован набор физико-химических методов (ЯМР, NOESY, MALDI, спектры поглощения и др.), а также методы компьютерного моделирования (метод RM1, конформационный поиск).



1

В результате работы были выявлены наиболее низкоэнергетические конформации «однородных» нафтофосфацicloфанов, рассмотрено влияние на итоговую конформацию молекулы исходного дигидроксиафталина, заместителя у атома фосфора и растворителя.

[1] Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 3. С. 170–179.

[2] Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 9. С. 2023–2031.

# АССОЦИАЦИЯ ХЛОРИНОВ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ И ПУТИ ЕЕ ПРЕОДОЛЕНИЯ

О.В. Шухто<sup>1</sup>, Т.Н. Солодухин<sup>1</sup>, Н.В. Кукушкина<sup>1</sup>, Д.В. Белых<sup>2</sup>, О.М. Старцева<sup>2</sup>,  
И.С. Худяева<sup>2</sup>, А.В. Кустов<sup>3</sup>, Д.Б. Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В настоящее время все большее число исследований посвящается поиску новых эффективных фотосенсибилизаторов (ФС) – соединений, применяемых в качестве основного действующего вещества в фотодинамической терапии (ФДТ) как опухолей, так и антибактериальной ФДТ, направленной против штаммов бактерий, резистентных к большинству антибиотиков [1]. Важнейшим условием применения соединения в качестве ФС является его состояние в жидких средах, близких к биологическим, а именно нахождение в свободносольватированной молекулярной неассоциированной форме, в том числе и при включении в мицеллу ПАВ или полимерную матрицу.

Поэтому нами спектрофотометрическим методом (ЭСП) и методом флуоресцентной спектроскопии (СФ) была изучена ассоциация некоторых макрогетероциклов (МГЦ), родственных хлорофиллу *a*, в системе этанол – вода (EtOH-H<sub>2</sub>O) и оценены изменения некоторых спектральных характеристик, которые сопровождают процесс ассоциации потенциальных ФС в водно-органических средах, приближенных по составу к лекарственным формам соединений.

Было проведено исследование широкого ряда соединений с различным типом функционального замещения, включающего, в том числе, группы, облегчающие растворимость в воде, а также ковалентно связанные фрагменты органических молекул и димерные структуры. Показано, что ассоциативные процессы у производных хлорофилла *a* в водных растворах этанола более характерны для димеров, чем для мономеров МГЦ. Соединения на основе форбинового макроцикла проявляют большую склонность к ассоциации, чем хлорины. Наилучшие результаты по предотвращению ассоциативных процессов в водных растворах показало введение в макроцикл гидрофильных гликольных или четвертичных алкиламмониевых групп; при этом результаты, полученные методами спектрофотометрии [2], хроматографического анализа [3] и посредством расчета термодинамических коэффициентов распределения МГЦ в системе октанол-вода [4], находятся в хорошем согласии друг с другом.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00096). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

[1]. Bonnett R. Chemical aspects of photodynamic therapy. London: VHC Publ., 2000. 285 p.

[2]. Шухто О.В., Солодухин Т.Н., Старцева О.М., Худяева И.С., Белых Д.В., Кустов А.В., Романенко Ю.В., Березин Д.Б. // Вестник Тадж. нац. ун-та. 2016. Т. 216. № 1/4. С. 127-135.

[3]. Belykh D.V., Startseva O.M., Patov S.A. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 4. P. 401-413.

[4]. Kustov A.V., Belykh D.V., Startseva O.M., Kruchin S.O., Venediktov E.A., Berezin D.B. // Pharmaceutica Analytica Acta. 2016. V. 7. N 5. P. 480.

## УВЕЛИЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ Ni-P ПОКРЫТИЙ ВВЕДЕНИЕМ ФТАЛОЦИАНИНАТА МЕДИ

Е.Г. Винокуров<sup>1,2</sup>, Ф.Н. Жигунов<sup>1</sup>, К.В. Зуев<sup>1,3</sup>, В.П. Перевалов<sup>1</sup>, Т.Ф. Бурухина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4*

<sup>3</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 29*

Некоторые макрогетероциклические соединения способны проявлять трибологическую активность на границе раздела фаз, снижая коэффициент их трения и продлевая срок службы механизмов [1]. Получены и исследованы новые антифрикционные композиционные покрытия на основе сплава Ni-P и нанодисперсных частиц фталоцианината меди (CuPc), модифицированного с помощью 4-бензолдиазония карбоксилата. Установлено, что износостойкость (WR) покрытий увеличивается с ростом количества карбоксифенильных фрагментов в дисперсной фазе, вводимой в раствор химического никелирования. Наличие в CuPc способных к переходу в ионизированную форму карбоксильных групп увеличивает заряд поверхности его частиц, что, в свою очередь, обеспечивает большую стабильность суспензии и возможный рост количества включений дисперсной фазы в покрытие. При этом для покрытий и трибоконтактов с их участием значение WR максимально при эквимольном соотношении 4-бензолдиазония карбоксилат – CuPc (на стадии модифицирования фталоцианина), дальнейшее увеличение соотношения не оказывает существенного влияния. Этот эффект, вероятно, связан с достижением наибольшего количества карбоксильных групп в получаемом продукте, что подтверждается результатами анализа количества привитых групп [2]. Показано, что введение в слабодисперсные растворы для химического осаждения сплава Ni-P [3] добавок дисперсной фазы карбоксилированного фталоцианината меди в количестве 0,1-0,2 г/л позволяет получать композиционные покрытия с увеличенным в 2-3 раза сопротивлением износу в условиях сухого трения.

1. *Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Зуев К.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 115-131.*
2. *Зуев К.В., Перевалов В.П., Винокуров Е.Г. и др. // Макрогетероциклы. 2016. Т. 9. № 3. С. 250-256.*
3. *Vinokurov E.G., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. // Inorganic Materials. 2015. Т. 8. № 51. С. 788-792.*

---

*Исследование выполнено при поддержке РНФ (гр. № 15-13-00126)*

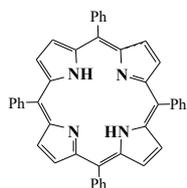
# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОИДОВ: N-АССОЦИАЦИЯ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ

А.Е. Лихонина, Д.Б. Березин

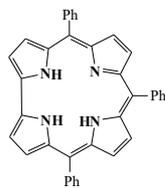
Ивановский государственный химико-технологический университет, Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений

E-mail: berezin@isuct.ru

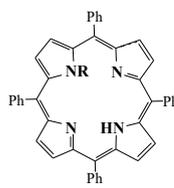
Порфириноиды являются перспективными материалами, применимыми в качестве компонентов фототехнических устройств, каталитических систем, а также препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ). Переход «порфирин ( $H_2P$ , 1) – порфириноид ( $H_nP_n$ )» может осуществляться путем *изомеризации* макрогетероцикла (МГЦ), *сокращения* (2) или *расширения* числа структурных фрагментов в его составе, замены или *включения* новых *гетероатомов* или *структурных фрагментов* непиррольного типа, а также путем внутрициклического *N-замещения* (3). *Изомеризация* МГЦ может протекать как за счет *инверсии* одного или более его пиррольных фрагментов (4), так и путем *перераспределения метиновых мостиков* по мезо-положениям МГЦ (5).



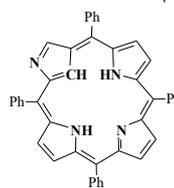
$H_2P$  (1)



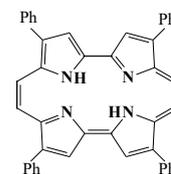
$H_3Cor$  (2)



$H(NR)P$  (3)



$[^2N,^{21}CH]H_2P$  (4)



$H_2Por$  (5)

Отличительной особенностью порфириноидов является повышенная реакционная способность этих поляризованных по сравнению с собственно  $H_2P$  молекул, их склонность к таутомерным превращениям и образованию комплексов с металлами в необычных степенях окисления, что является причиной ряда успешных применений таких МГЦ.

Нами на примере различных классов  $H_nP_n$  – структурных аналогов мезо-тетрафенилпорфина (2-5) методами электронной спектроскопии, электропроводности и квантово-химического анализа была изучена способность этих МГЦ к взаимодействию с электронодонорными растворителями, определяющая их реакционную способность в процессах образования металлокомплексов, а также способность к ионизации в растворах. При исследовании сравнительной фотостойкости  $H_nP_n$  к воздействию УФ-излучения в среде органических растворителей различной природы ( $C_6H_6$ , ДМФА, НОАс) было установлено, что в электронодонорных средах она, в основном, определяется NH-активностью МГЦ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 15-13-00096) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

# «СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 3,4,5-ТРИС(АЛКИЛОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ»<sup>1</sup>

Ступников А.А.<sup>1,2\*</sup>, Малахова Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Бакиров А.В.<sup>2,3</sup>,  
Щербина М.А.<sup>2,3</sup>, Чвалун С.Н.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: gnubio@ya.ru

Актуальной проблемой является исследование процессов самоорганизации биоподобных систем, что поможет сформулировать принципы получения супрамолекулярных структур с заданными свойствами [1]. В последние годы разработан синтез нового класса секторообразных самоорганизующихся монодендронов на основе 3,4,5-три(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты, перспективных с точки зрения создания управляемых ион-селективных мембран и проявляющих богатое фазовое многообразие, включая формирование ряда жидкокристаллических мезофаз различной степени упорядочения [2].

Настоящая работа посвящена исследованию самоорганизации секторообразных дендронов на основе тетраметиламмониевых солей 3,4,5-три(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты с длиной алифатических окончаний  $n = 12, 16$  и  $18$  атомов углерода (BSAMe 12, BSAMe 16 и BSAMe 18 соответственно).

Проведен анализ фазового поведения и структуры исследованных соединений как в блочном состоянии, так и на границе раздела жидкость-воздух. Методом Ленгмюра-Блоджетт были получены пленки на кремниевых и слюдяных подложках. Анализ полученных изотерм поверхностного давления показал, что для BSAMe 18 и BSAMe 16 площадь, приходящаяся на молекулу в точке коллапса пленки, соответствует площади поперечного сечения трех алкилокси-цепей. Для додецилокси производных характерна двухступенчатая изотерма поверхностного давления, обусловленная переходом из жидко-расширенного в жидко-конденсированное состояние.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05919а., гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных МК-6393.2016.3

## Список использованной литературы

[1] Müllhaupt R. , *Macromolecular Chemistry and Physics. Special Issue: Bioinspired Macromolecular Chemistry*. 2010. V. 211. P. 121–126.

[2] Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Percec V., Beginn U., Möller M., Chvalun S.N. , *Soft Matter* 2014, 10, pp 1746–1757

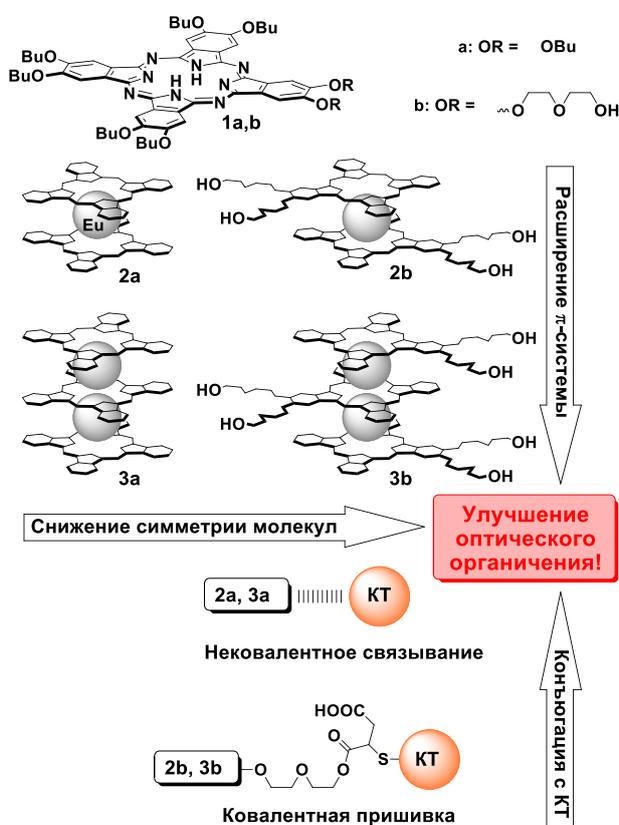
# ОПТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧИТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОКОНЬЮГАТОВ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ(III) С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ<sup>1</sup>

А.В. Ягодин<sup>1</sup>, D.O. Oluwole<sup>2</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,3</sup>,  
Т. Nyokong<sup>2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, Россия, [al.yagodin@mail.ru](mailto:al.yagodin@mail.ru);

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, ЮАР;

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Ленинский пр., 31, Москва, Россия.



Гибридные наноматериалы являются перспективными компонентами новых технологий, в том числе и фотосенсибилизаторов с настраиваемыми свойствами. В работе описан подход к получению таких материалов на основе сэндвичевых фталоцианинатов Eu(III) и квантовых точек [1]. Полученные материалы проявили свойства оптических ограничителей. Установлено, что понижение симметрии лигандов и расширение сопряженной системы при переходе от лигандов **1a,b** к двух- и трехпалубным комплексам **2a,b** и **3a,b** позволяет существенно увеличить величины нелинейной восприимчивости  $\beta_{\text{eff}}$  и  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ , максимальные значения которых были достигнуты для несимметричного комплекса **3b**, характеризующегося порогом ограничения менее

0.5 Дж·см<sup>-2</sup>. Дальнейшее улучшение нелинейно-оптических характеристик комплексов было достигнуто за счет их связывания с трехслойными квантовыми точками CdSeTe/CdTeS/ZnSeS, нековалентного в случае комплексов **2a** и **3a**, и ковалентного в случае комплексов **2b** и **3b**.

1. Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mhkize N.C., Sekhosana K.E., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Yu., Nyokong T. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23, № 12. P. 2820–2830.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-01373.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

М.В. Волостных<sup>1,2</sup>, Ю.Ю. Енакиева<sup>2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>2,3</sup>, А. Лемён<sup>1</sup>,  
К. Штерн<sup>1</sup>, С.Е. Нефедов<sup>3</sup>, И. Руселэн<sup>1</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>2,3</sup>, Р. Гиляр<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Université de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France;*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31-4, 119071 Москва, Россия; E-mail: marinavolostnykh@gmail.com*

<sup>3</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия;*

Порфирилаты металлов, содержащие координирующие центры на периферии макроцикла, широко используются для получения супрамолекулярных комплексов и координационных полимеров путем молекулярной самосборки, в результате которой образуются координационные связи между периферийным заместителем одной молекулы порфирина и ионом металла соседней молекулы. Ранее в рамках работ лаборатории LAMREM было показано, что комплексы Zn(II), Cu(II) и Cd(II) с 10,20-бис(диэтоксифосфорил)-5,15-дифенилпорфирином образуют 2D координационные полимеры за счет аксиального связывания P=O...M.<sup>1,2</sup>

В данной работе разработаны синтетические подходы к получению ранее неизвестных моно- и диэфиров мезо-порфиринилфосфоновых кислот A<sub>2</sub>B- и A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-типа и металлокомплексов на их основе.<sup>3,4</sup> Для ряда комплексов методами ЭСП и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P спектроскопии проведены исследования процессов самосборки в растворах, а для некоторых – методом РСА монокристаллов доказано строение ансамблей в твердом виде. Показано, что варьирование природы металлоцентра и фосфонатных групп, а также введение дополнительных координирующих групп на периферию тетрапиррольного макроцикла позволяет контролировать топологию получаемых супрамолекулярных ансамблей.

<sup>1</sup> Enakieva Y.Y.; Bessmertnykh A.G.; Gorbunova Y.G.; Stern C., Rousselin Y.; Tsivadze A.Yu.; and Guillard R. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3842–3845.

<sup>2</sup> Sinelshchikova A.A.; Nefedov S.E.; Enakieva Y.Y.; Gorbunova Yu.G.; Tsivadze A.Yu.; Kadish K. M.; Chen P.; Bessmertnykh A.; Stern C. and Guillard R. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 999-1008.

<sup>3</sup> Enakieva Y.Y.; Michalak J.; Abdulaeva I.A.; Volostnykh M.V.; Stern C.; Guillard R.; Bessmertnykh A.G.; Gorbunova Yu.G.; Tsivadze A.Yu. and Kadish K.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 4881–4892.

<sup>4</sup> Enakieva Y.Y.; Volostnykh M.V.; Nefedov S.E.; Kirakosyan G.A.; Gorbunova Yu.G.; Tsivadze A.Yu.; Bessmertnykh A.; Stern C. and Guillard R. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3055–3070.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Французско-Российской лаборатории “LAMREM” при финансовой поддержке CNRS и РФФИ (№17-53-16028).

## СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Б15К5 В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТА

Краснова О.Г., Костикова Г.В., Цивадзе А.Ю., Жилов В.И.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина  
Российской Академии Наук,  
119071 Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4  
E-mail: galyna\_k@mail.ru*

В последние годы все чаще внимание исследователей привлекают макроциклические полиэфиры, для которых могут быть найдены условия селективного экстракционного или сорбционного выделения различных элементов. Ранее нами были найдены экстракционные системы на основе бензо-15-краун-5 (Б15К5), обладающие в присутствии трихлорацетата лития высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к скандию. Однако, в связи с высокой стоимостью солей лития, были исследованы аналогичные экстракционные системы в присутствии трихлорацетата натрия.

Была получена зависимость величин коэффициентов распределения ( $D$ ) Sc от концентрации трихлорацетата натрия в равновесной водной фазе ( $pH \sim 5$ ) при экстракции 1М Б15К5 в хлороформе. Найдено, что существенная экстракция Sc наблюдается при концентрациях  $CCl_3COONa$  более 0,5 моль/л и в состав экстрагируемого комплекса входит два аниона трихлорацетата. В качестве третьего аниона может выступать группа  $OH^-$ , что хорошо согласуется с данными по экстракции Sc в присутствии трихлорацетата лития.

Получена зависимость  $D$  Sc от концентрации Б15К5 в органической фазе при экстракции из водного раствора, содержащего 1М  $CCl_3COONa$ . Тангенс угла наклона прямой близок к 1, что свидетельствует о вхождении в экстрагируемый комплекс количества молекул краун-эфира эквивалентного количеству атомов скандия ( $B15K5:Sc=1:1$ ).

Сняты изотермы экстракции скандия и суммы нитратов РЗЭ из водных растворов, содержащих 1М  $CCl_3COONa$ . В случае содержания в исходном водном растворе около 5 г/л Sc и 150 г/л  $\Sigma PЗЭ$  величина коэффициента разделения  $\beta$  Sc/ $\Sigma PЗЭ$  составляет более 150, что позволит провести процесс селективного извлечения скандия методом простого противотока на небольшом числе ступеней разделения при соотношении объемов фаз  $o:v > 1:10$ .

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.20П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами» (проект «Научные основы создания типовых экстракционных схем выделения и разделения редкоземельных элементов»).

# ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРИЛТИЕНИЛЭТЕНОВ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТО[1,2-В]ТИОФЕНОВ

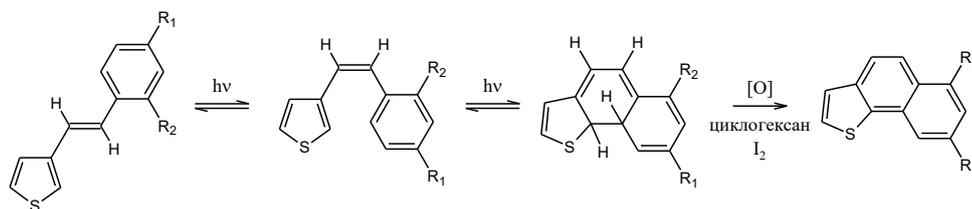
Дьяченко Н.В., Федоров А.И., Токарев С.Д., Луковская Е.В., Бобылева А.А.,  
Федоров Ю.В.

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

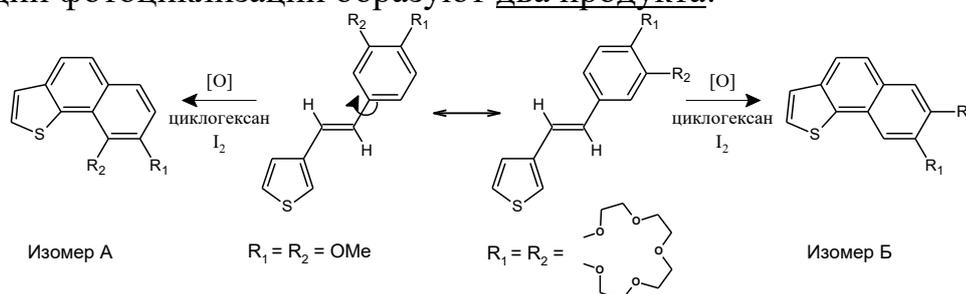
[dya1994@yandex.ru](mailto:dya1994@yandex.ru)

Гетероатомные полиароматические соединения являются предметом интенсивного изучения благодаря своим биологическим и электронным свойствам, обеспечивающим им широкое применение, в том числе в виде тонких пленок. Фотоиндуцированная электроциклизация является удобным методом синтеза подобных соединений. В работе осуществлен синтез арилтиенилэтенон, исследована их фотоиндуцированная цис-транс изомеризация и фотоциклизация, выявлено влияние строения исходных соединений и условий реакции на состав образующихся продуктов, а также изучены оптические свойства образующихся нафто[1,2-]тиофенов.

При облучении фенилтиенилэтенон с заместителем в *para*- или *ortho*-положении в ароматическом кольце, а также *para*-, *ortho*-дизамещенных наблюдается образование только одного продукта фотоциклизации:



Стирилтиофены с одним заместителем в ароматическом кольце в *meta*-положении или двумя заместителями – в *meta*- и *para*-положениях в результате реакции фотоциклизации образуют два продукта:



Рассчитаны квантовые выходы прямой и обратной фотоиндуцированной цис-транс изомеризации для 3-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)этенил]тиофена. Для продукта его фотоциклизации - 8,9-диметоксинафто[1,2-*b*]тиофена показано наличие двух конкурирующих излучательных путей релаксации возбужденного состояния, измерены их времена жизни.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-03-03045).

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 1Н-ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА С КАТИОНОМ RU (II)<sup>1</sup>

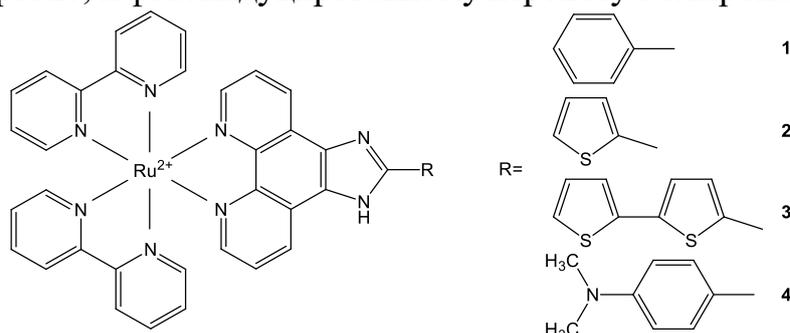
Е.В. Пахова<sup>1</sup>, С.Д. Токарев<sup>1</sup>, Е.В. Луковская<sup>1</sup>, М.Н. Румянцева<sup>1</sup>, А.Ф. Насриддинов<sup>2</sup>, G. Jonusauskas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, E-mail: pergeybokarev@gmail.com

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, г. Москва

<sup>3</sup>Bordeaux University I, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux, France

Комплексы 1,10-фенантролина с Ru(II) обладают рядом фотофизических и электрохимических свойств, представляющимися перспективными для создания люминесцентных биомаркеров и хемосенсоров, фотоэлектрохимических ячеек и фотокатализаторов. Такие комплексы способны к переносу водорода, и, что особенно интересно, к фотоиндуцированному переносу электрона.



Ранее в нашей лаборатории были синтезированы рутениевые (II) комплексы производных 1Н-имидазо[4,5-f]фенантролина[1-4]. В настоящей работе изучены их оптические свойства с временным разрешением, а также исследованы сенсорные свойства в качестве элементов полупроводниковых газовых сенсоров.

Так, для комплексов **3** и **4** изучена кинетика затухания люминесценции и получены значения времен жизни возбужденных состояний. В случае **3** в кинетике затухания обнаружены две компоненты: короткоживущая с временем жизни 1 микросекунда и долгоживущая с длительностью порядка 16 микросекунд. Также в присутствии кислорода происходит тушение флуоресценции и уменьшение времени жизни возбужденного состояния.

Модификация поверхности полупроводниковых оксидов в составе газового сенсора комплексами **1-4** привела к обратимости адсорбции NO<sub>2</sub> при облучении видимым светом при комнатной температуре. Наилучшие фотосенсибилизирующие свойства показал гибридный материал, имеющий в своем составе комплекс **4**.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03045).

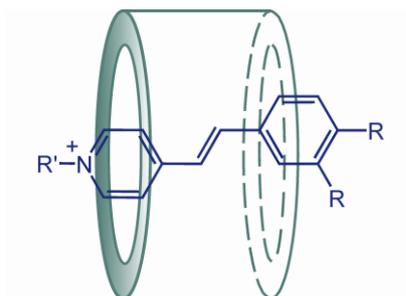
# САМОСБОРКА ФОТОАКТИВНЫХ ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ И КАВИТАНДОВ

Н.А. Александрова, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников, С.П. Громов

*Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,  
ул. Новаторов, 7А-1; E-mail: 11ahall@rambler.ru*

Краунсодержащие и метоксизамещенные стирилгетероциклы получены конденсацией метилгетероциклов с бензальдегидами в присутствии основания. Разработан синтез 18-краун-6-содержащего стирилпиридина конденсацией реагентов в среде  $As_2O$ .

Был разработан простой и эффективный способ синтеза краунсодержащих и метоксизамещенных гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина. Эти соединения получены последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования соответствующих стирилгетероциклов.



Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с макрогетероциклическими соединениями (кавитандами) –  $\beta$ -циклодекстринами и кукурбит[7]урилом - исследовали методами электронной и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии. Были определены псевдоротахановое строение и устойчивость образующихся комплексов включения типа «гость–хозяин».

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00076) и РФФИ (грант № 15-03-01883).

# РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА<sup>1</sup>

М.А. Захарко, А.Н. Архипова, П.А. Панченко, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: Marina\_Zr@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) на сегодняшний день является одним из наиболее часто применяемых нехирургических методов лечения поверхностных опухолей, отличающимся высокой эффективностью и минимальным токсическим воздействием для организма человека. Проведение оптической визуализации опухоли в процессе лечения позволяет осуществлять мониторинг её отклика на терапию и значительно повышает эффективность ФДТ. Разработка препаратов, совмещающих в себе свойства терапевтического агента (фотосенсибилизатора) и диагностического (флуорофора), является направлением современной отрасли медицинской химии – тераностики. Данное исследование посвящено разработке бифункциональных систем для ФДТ, представляющих собой конъюгаты фотосенсибилизатора бактериохлорина и флуоресцентных красителей – производных нафталимида. Избирательное возбуждение одного из компонентов конъюгата позволяет проводить терапию или оптическую визуализацию.

Ранее нами была получена серия конъюгатов, в которых в качестве флуоресцентных компонентов выступали 4-стирилзамещенные нафталимиды<sup>1</sup>.

Изучение спектральных свойств показало, что в системах осуществляется нежелательный процесс переноса энергии с нафталимидного флуорофора на бактериохлорин, значительно ухудшающий флуоресцентные характеристики конъюгатов. С целью минимизации процесса переноса энергии был синтезирован конъюгат **Bchl-NI**, содержащий полигликолевый спейсер, обеспечивающий разделение двух хромофоров в пространстве. Изучение эффективности генерации синглетного кислорода для ранее синтезированных конъюгатов, а также клеточные испытания показали, что конъюгаты на основе бактериохлорина и нафталимида являются перспективными тераностиками для ФДТ.

[1] P.A. Panchenko, A.N. Arkhipova, O.A. Fedorova, Yu.V. Fedorov, M.A. Zakharko, D.E. Arkhipov, G. Jonusauskas // Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 1244-1256.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-33-00581.

# КОНКУРЕНТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ И ДВУХЦЕПОЧЕЧНОЙ ДНК<sup>1</sup>

А.Ю. Лебедева, Е.Ю. Черникова, Д.В. Бердникова, О.А. Федорова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова д. 28; E-mail: annabell\_li@mail.ru*

Изучение закономерностей взаимодействия органических молекул с ДНК представляет значительный интерес с точки зрения медицины и биологических исследований. Подобные исследования помогают понять механизм действия лекарственных препаратов, а также способствуют созданию широкого круга флуоресцентных маркеров для визуализации биологических объектов в методах флуоресцентной микроскопии, гель-электрофореза, цитометрии и др.

Ранее нами были получены и охарактеризованы бисстириловые красители, содержащие фрагмент дибензо- или диаза-18-краун-6-эфира. Положительно заряженные гетероароматические фрагменты могут обеспечивать координацию с ДНК. Для оценки такого связывания красителей с двухцепочечной ДНК тимуса теленка в буферном растворе рН = 7 нами были проведены исследования с использованием методов оптической спектроскопии.

Кукурбит[*n*]урилы привлекают внимание исследователей с целью разработки средств направленной доставки лекарственных препаратов. Они обеспечивают пролонгированное действие лекарственных средств, улучшают их растворимость, защищают от биodeградации и снижают токсический эффект. Положительно заряженные стириловые красители способны взаимодействовать с молекулами-контейнерами кукурбит[7]урилами посредством ион-дипольных и гидрофобных взаимодействий. В настоящей работе процесс комплексообразования был изучен в фосфатном буфере при рН=7 с помощью спектрофотометрического и флуориметрического титрований.

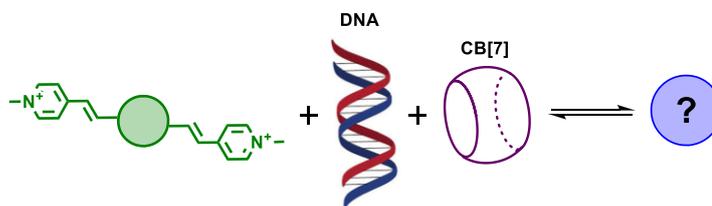


Схема 1

В литературе представлено мало примеров, изучающих тройную систему краситель – ДНК – СВ[7] (Схема 1), однако такие исследования могут быть полезны для улучшения чувствительности флуоресцентных маркеров. Благодаря большему сродству красителя к СВ[7], чем к ДНК, становится возможно вытеснить краситель из комплекса с нуклеиновой кислотой в полость молекулы-контейнера.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-00748 мол\_а.).

# ГИБРИДНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ: СБОРКА 2D-КООРДИНАЦИОННЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНА И ОКСИДА ГРАФЕНА<sup>1</sup>

Е.В. Ермакова, Ю.Ю. Енакиева, В.В. Арсланов, М.А. Калинина

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

Металлоорганические каркасы (МОК) относятся к одному из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной химической науки. Для получения иммобилизованных на поверхности металлоорганических каркасов, ПОВМОК (Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks, SURMOFs) используются различные методы. В данной работе предложены два новых подхода к формированию ПОВМОК с применением техники Ленгмюра-Блоджетт. В первом случае в качестве лиганда-линкера используется симметричный тетрапиридилпорфирин. Сначала с помощью катионов цинка на поверхности жидкости создаются его протяженные 2D ансамбли с «face-on» ориентацией макроциклов, из которых затем собираются многослойные ПОВМОК на твердых подложках. Такой подход позволяет контролировать процесс металлизации порфиринового макроцикла на всех стадиях формирования ПОВМОК.

При создании ПОВМОК особое внимание уделяется супергибридным материалам, в которых за счет сочетания органических и неорганических составляющих удастся добиться уникальной комбинации свойств и легкости их регулирования. Созданию таких материалов посвящен второй подход, который основан на использовании в качестве исходного тектона не свободного основания, а его металлокомплекса. Супергибридная система на основе монослоя цинкового комплекса тетрапиридилпорфирина, ацетата цинка и оксида графена создается *in situ*, а затем переносится на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт. Морфология полученных гибридных систем, содержащих различное число 2D слоев, на твердых подложках исследована с помощью комплекса физико-химических методов, включающих методы СЭМ и АФМ.

[1] E. Ermakova, Yu. Enakieva, A. Zvyagina, Yu. Gorbunova, M. Kalinina and V. Arslanov, *Macroheterocycles*, 2016 (9) 378.

[2] E. Ermakova, I. Meshkov, Yu. Enakieva, A. Zvyagina, A. Ezhov, A. Mikhaylov, Yu. Gorbunova, M. Kalinina and V. Arslanov, *Surface science*, 2017 (660) 39.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант (№ 16-13-10512).

# PLASMON ENHANCED OPTICAL ABSORPTION IN ULTRATHIN FILMS OF ORGANIC DYES

Alexandra I. Zvyagina<sup>a\*</sup>, Alexander A. Ezhov<sup>b</sup>, Ivan N. Meshkov<sup>a</sup>, Vladimir K. Ivanov<sup>c</sup>, Kirill P. Birin<sup>a</sup>, Burkhard König<sup>d</sup>, Yulia G. Gorbunova<sup>a, c</sup>, Vladimir V. Arslanov<sup>a</sup>, Maria A. Kalinina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and electrochemistry, RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow, zhamoytina@gmail.com*

<sup>b</sup> *Faculty of Physics, MSU, 1-2 Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow*

<sup>c</sup> *N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow,*

<sup>d</sup> *Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Regensburg*

The possibility to enhance the absorbance of ultrathin organic dye films is important for improvement of the efficiency of organic solar cells, heterogeneous photocatalysts and organic electronics devices. Plasmonic nanoparticles (NPs) may serve this purpose due to their well-known ability to boost optical properties of organic molecules trapped in the strong electric field near the surface of light-irradiated NPs. Unlike SERS, surface-enhanced IR absorption and surface-enhanced fluorescence, direct observations of plasmon enhanced absorption (PREA) are difficult due to the difference between magnitudes of extinctions of NPs and molecules.

Herein, we report on a novel strategy for significant enhancement of visible light absorption in thin films of organic dyes (mono- and double-decker tetra-15-crown-5-phthalocyanines and 5-carboxytetramethylrhodamine) by using the 2D gold plasmonic antennas with tunable optical properties. The films of dyes were formed by Langmuir-Blodgett technique that allows fabrication of tightly-packed ordered layers [1]. Gold nanostructured antennas with spectral characteristics tuned in a range of 520-660 nm via precise manipulating of plasmon coupling were deposited on the top of organic films [2]. The extinctions of as-formed hybrid systems can be increased by more than 500 % depending on the thickness and composition of organic layer. For multiband absorption dyes, we demonstrated the wavelength-selective enhancement effect by appropriate shifting of the resonance maximum of the hybrid structure. Our method also makes it possible to convert the narrow-band spectrum of some dyes into the enhanced broadband optical pattern of the hybrid without changing the molecular structure of the dye.

We believe that our strategy can be successfully used to design novel function ultrathin materials for various technically relevant applications in organic optoelectronics.

*This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-03-00499a).*

# ГЕКСАДЕКАХЛОРЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ И ИХ ГИБРИДЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<sup>1</sup>

Е.А. Кузьмина<sup>1</sup>, Т.В. Дубинина<sup>1,2</sup>, Л.Г. Томилова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы 1;

E-mail: lena.kuzmina94@gmail.com

<sup>2</sup> ИФАН РАН, Северный проезд 1, 142432 Черноголовка, Московская область; E-

mail: dubinina.t.vid@gmail.com

Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств гексадекахлорзамещенных фталоцианинатов европия, эрбия и лютеция. Для синтеза целевых комплексов использовали два подхода: темплатный синтез из тетрахлор-фталоцитрилла и синтез на основе лиганда. Обработкой концентрированной серной кислотой магниевого комплекса получали фталоцианиновый лиганд. Далее лиганд вводили в реакцию с ацетатами лантанидов в кипящем о-дихлорбензоле, с образованием соответствующих монофталоцианинатов лантанидов. В качестве основания выбран 8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен, так как за счет координации по центральному иону, он создает стерические препятствия к образованию сэндвичевых комплексов, как побочных продуктов. Показано, что метод синтеза на основе лиганда приводит к более высокому суммарному выходу европиевого комплекса (52%), а для остальных комплексов предпочтительнее метод синтеза на основе тетрахлор-фталоцитрилла (выходы: 68-81%).

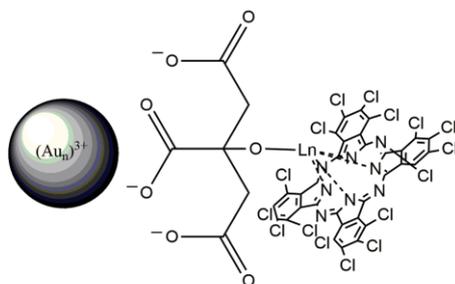


Рис.1. Схематическое изображение гибридных наночастиц золота.

Комплексы охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI-TOF, ИК спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения. Благодаря высокой подвижности аксиального лиганда целевые комплексы были привиты на поверхность наночастиц золота (20 и 30 нм). Образование фталоцианиновой оболочки на поверхности наночастиц подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01197).

# ПОРФИРИН-СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ<sup>1</sup>

Ю.Ю. Енакиева<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия

Возрастающий интерес к различным аспектам проблем экологии вызван негативными тенденциями изменения качества окружающей среды вследствие быстрого развития промышленности, энергетики, транспорта и т.д., что приводит к увеличению загрязняющих атмосферу отходов. Все эти факторы оказывают деградирующее влияние на здоровье и заболеваемость человечества и условия его нормальной жизнедеятельности.

Одной из важнейших проблем этой области является утилизация и рекультивация атмосферного углекислого газа (CO<sub>2</sub>). В связи с этим чрезвычайно актуальным является поиск, разработка и исследования новых материалов для возможности селективного связывания или химической трансформации молекул диоксида углерода. С этой точки зрения большое внимание привлекают пористые порфириновые металл-органические координационные полимеры, сорбционные свойства которых могут быть легко модифицированы путем направленного дизайна молекул порфирина и варьирования катионов металлов, входящих в их состав.

Для решения проблем медицинской экологии уникальные перспективы показывает использование таких материалов в фотодинамической терапии рака (ФДТ) в качестве эффективных фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода.

В докладе будут рассмотрены подходы к направленному синтезу пористых металл-органических материалов на основе порфиринов определенной топологии, освещены особенности характеристики таких систем и показаны перспективы использования их в процессах селективного связывания молекул CO<sub>2</sub> и в качестве высокоэффективных фотосенсибилизаторов для ФДТ.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 14-13-01373.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НАСТРАИВАЕМЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ<sup>1</sup>

А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, А.П. Кройтор,<sup>2</sup> Ю.Г. Горбунова<sup>1,3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр. 31, стр.4, Москва;

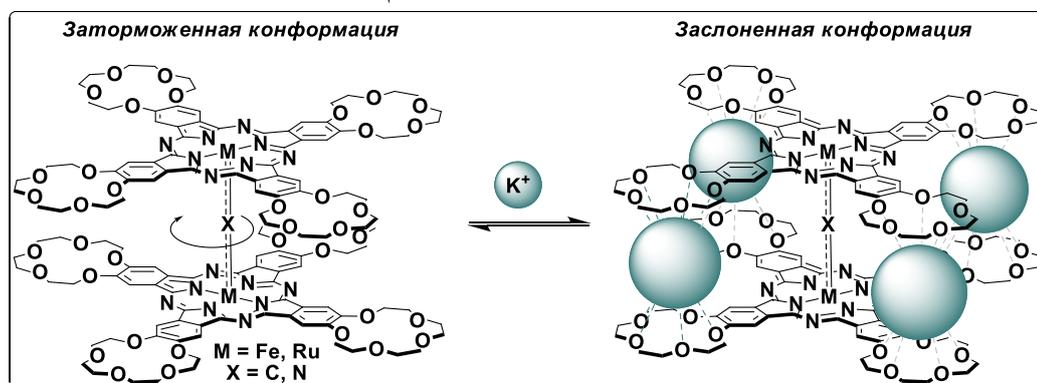
<sup>2</sup>Химический факультет Московского Государственного Университета  
им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, Москва;

<sup>3</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр.31, Москва

E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com

Молекулярные переключатели – бистабильные соединения, в которых возможен управляемый и обратимый переход между двумя и более устойчивыми формами под действием внешних факторов, таких как химическое и электрохимическое воздействие, управление светом, и т.п. Широкое использование тетрапиррольных соединений – порфиринов и фталоцианинов в создании молекулярных переключателей обусловлено тем, что переход между их состояниями приводит к детектируемому отклику – изменению их физико-химических свойств. В то время, как управление оптическими свойствами таких соединений изучено достаточно широко, молекулярные переключатели с управляемыми каталитическими свойствами исследованы в меньшей степени.

В докладе будет представлен обзор современных достижений в области создания каталитически-активных молекулярных переключателей на основе тетрапиррольных соединений. Также будут представлены результаты изучения авторами доклада каталитических свойств молекулярных переключателей на основе сэндвичевых краун-замещенных фталоцианинатов железа и рутения – рецепторов, чье конформационное состояние можно обратимо переключать за счет связывания с катионами щелочных металлов.



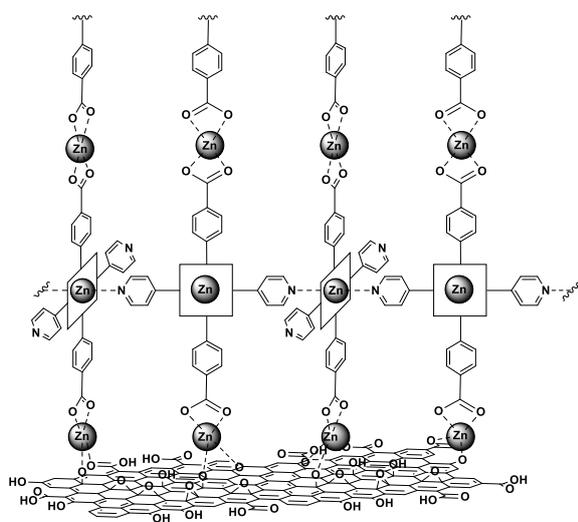
<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (№ МК-141.2017.3).

# ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИПИРИДИЛДИКАРБОКСИФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЦИНКА (II) И ОКСИДА ГРАФЕНА<sup>1</sup>

И.Н. Мешков,<sup>1</sup> А.Н. Нугманова,<sup>2</sup> М.А. Калинина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, к. 4, Москва, 119071, Россия*

<sup>2</sup> *Московский Технологический Университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571, Россия*



Металлоорганические каркасные структуры (metalorganic frameworks) – одно из наиболее трендовых и быстро развивающихся направлений современной науки. При этом подавляющее число исследований посвящено формированию таких систем в объёме, в то время как направленный рост упорядоченных Surface MOF - SURMOF на поверхности до сих пор является нетривиальной задачей [1].

Данная работа посвящена получению и изучению свойств гибридного SURMOF на основе бифункционального

металлокомплекса порфирина и оксида графена (см. рисунок). Молекулы порфирина выступают в роли органических линкеров и связаны между собой с помощью ионов цинка в узлах структуры. Также ионы цинка обеспечивают надёжную связь полученного каркаса со слоем оксида графена, на котором расположена данная структура.

Синтез порфиринового строительного блока осуществлён по усовершенствованной методике в несколько стадий [2]. За счёт наличия двух видов мезо-заместителей достигается высокая степень упорядоченности получающегося SURMOF: карбоксифенильные группы обеспечивают послойный рост, в то время как пиридилные обуславливают более плотную упаковку и более равномерное покрытие по сравнению, например, с тетрафенилкарбоксильным аналогом.

1. Jin-Liang Zhuang, A. Terfort, C. Wöll. Formation of oriented and patterned films of metal–organic frameworks by liquid phase epitaxy // *Coord. Chem. Rev.*, 307 (2016) 391–424.

2. M. Boccalon, E. Iengoand, P. Tecilla. Metal–Organic Transmembrane Nanopores // *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20310-20313.

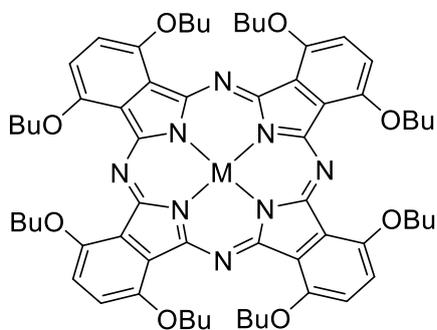
<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10512).

# ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПЕРИФЕРИЙНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАБУТОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ

Е.А. Сафонова,<sup>a</sup> М.А. Половкова,<sup>a</sup> И.Н. Мешков,<sup>a</sup> М.В. Волостных,<sup>a</sup>  
Ю.Г. Горбунова,<sup>a,б</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>a,б</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия



M=2H, Mg, Zn, GaCl, InCl

Непериферийно-замещенные фталоцианины (Pc) представляют значительный интерес в качестве фотосенсибилизаторов для медицины, так как установлено, что введение электронодонорных заместителей в  $\alpha$ -положения приводит к существенному сдвигу основных полос поглощения в ближнюю ИК-область. Недавно было также показано, что такие Pc склонны к последовательному протонированию по всем 4-м мезо-N атомам кольца.<sup>1</sup> При этом влияние протонирования на фотохимические свойства является практически не изученным.

В данной работе<sup>2</sup> был получен  $\alpha$ -октабутоксифталоцианин и ряд его комплексов с двух- и трехвалентными металлами (см. рисунок). Полученные комплексы обладают поглощением в ближней ИК-области, вплоть до 770 нм. Были изучены условия протонирования данных соединений в различных растворителях, а также его влияние на флуоресценцию и генерацию синглетного кислорода на примере растворов комплексов цинка(II) и галлия(III) в ДМСО. Как и предполагалось, протонирование приводит к тушению флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Однако, если для комплекса Ga(III) при первой степени протонирования генерация синглетного кислорода тушится полностью, то для комплекса Zn(II) это происходит только на 95%. Можно предположить, что это связано с меньшим количеством кислоты, необходимой для получения монопротонированного производного.

<sup>1</sup> Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // *Inorganic Chemistry*, 2016, v.55, № 5, 2450-2459.

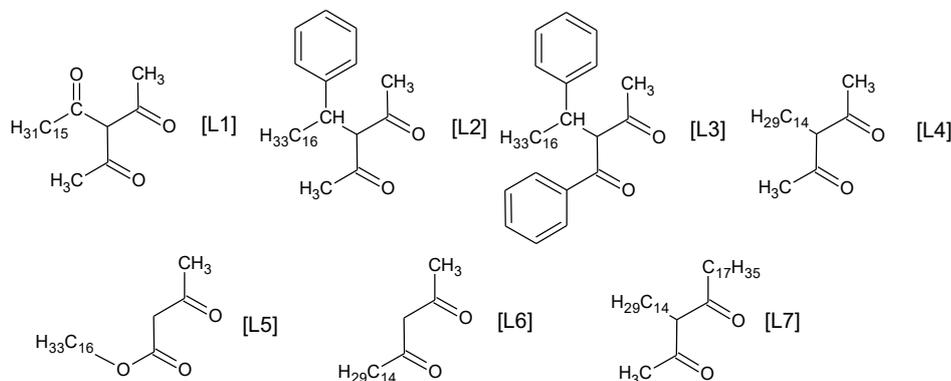
<sup>2</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-33-01087 мол\_а.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ $\beta$ -ДИКЕТОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Е. Соколов, И.Н. Репина, Ю.М. Девтерова, К.А. Кириллов,  
И.О. Мартыненко, А.И. Федорович

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

На сегодняшний день  $\beta$ -дикетоны являются одним из наиболее хорошо изученных классов органических лигандных систем, способных образовывать устойчивые координационные соединения с d- и f-металлами. При этом возможность различных структурных модификации молекул простейших  $\beta$ -дикетонов открывает широкие перспективы применения их в качестве объектов построения супрамолекулярных ансамблей. В данном контексте, особый интерес вызывают амфифильные  $\beta$ -дикетоны и их комплексные соединения с редкоземельными элементами. В связи с этим нами был синтезирован ряд  $\beta$ -дикетонов с алифатическими заместителями в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положениях (рисунок), способных образовывать на поверхности водных сред устойчивый молекулярный слой Ленгмюра. В данной работе представлены результаты исследования особенностей формирования пленок Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт на основе некоторых полученных соединений на поверхности водных субфаз содержащих ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в зависимости от pH субфазы и концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в ней. Методами ИК-микроскопии, люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса были изучены молекулярная структура, химические и люминесцентные свойства, полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт этих соединений.



Структурные формулы синтезированных  $\beta$ -дикетонов:

**L1** - 3-пальметоилпентан-2,4-дион, **L2** - 3-(1-фенилгептадецил)пентан-2,4-дион, **L3** - 2-гептадецил-1,2-дифенилбутан-1,3-дион, **L4** - 3-тетрадецилпентан-2,4-дион, **L5** - гексадецилацетата, **L6** - октодекан-2,4-дион, **L7** - 3-тетрадецилгенэйкозан-2,4-дион

*Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9*

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф.А. Колоколов

<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, улица Ставропольская, 149; E-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru*

В последние годы наблюдается повышенный интерес к люминесцентным комплексным соединениям лантаноидов в связи с их применением в молекулярной электронике, энергосберегающих технологиях, хемо- и биосенсорике. При этом к ним предъявляется ряд требований: эффективная люминесценция в видимой или ближней инфракрасной области, высокая растворимость в органических растворителях, способность возгоняться, фото- и термостабильность, электронная или дырочная проводимость, способность образовывать однородные тонкие пленки.

Для получения комплексных соединений с заданными различными свойствами обычно используют различные лиганды, каждый из которых несет определенную функцию. Однако данный подход имеет существенный недостаток: такие соединения и материалы (особенно высокочистые) сложны в получении и менее устойчивы чем бинарные. Нами предлагается использование органических лигандов, содержащих различные функциональные группы в составе одной молекулы, придающие комплексному соединению полифункциональность. Данный подход позволяет упростить синтез комплексных соединений и материалов на их основе, а также увеличить их устойчивость.

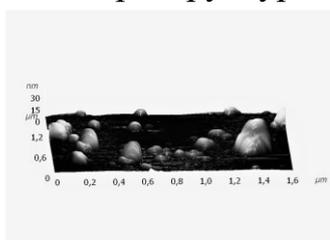
Нами получен ряд алкилоксибензойных кислот с углеводородными радикалами длиной 8, 12, 14 и 16 атомов углерода в орто- и пара-положениях, а также комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ними. На основе данных соединений методом центрифужного полива получены и изучены тонкопленочные материалы. Установлено, что данные соединения способны образовывать однородные аморфные пленки, обладающие зеленой в случае тербия и красной в случае европия люминесценцией. Так же дифильная природа данных соединений позволила получить и изучить мономолекулярные пленки по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

# АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ В МАКРОСТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ NI И FE, ЯВЛЯЮЩИХСЯ КАТАЛИЗАТОРАМИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И МОДЕЛЯМИ ДИОКСИГЕНАЗ.

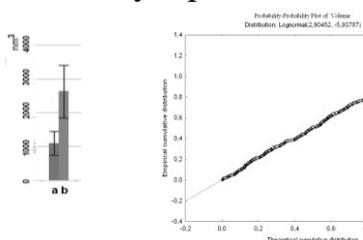
Л.И. Матиенко, В.И. Бинюков, Л.А. Мосолова, Е.М. Миль

ФГБУН ИБХФ РАН ул. Косыгина, 4, Москва 119334, Россия

Механизм катализа часто включает образование супрамолекулярных структур в процессе каталитической реакции. Мы предложили новый подход к исследованию механизма гомогенного катализа, и, в частности, механизма действия ферментов. С помощью метода АСМ мы исследовали возможность формирования супрамолекулярных макроструктур за счёт межмолекулярных Н-связей на основе гетеролигандных комплексов никеля и железа  $Ni_xL^1_y(L^2)_{z_1}(NMP)_n(H_2O)_m$ ,  $\{Ni(acac)_2 \cdot NMP \cdot PhOH\}$ ,  $(NMP=N\text{-метил-2-пирролидон})$ ,  $Fe^{III}_x(acac)_y18K6_m(H_2O)_n$  (18K6=18-краун-6). Комплексы являются активными селективными катализаторами окисления алкиларенов в гидропероксиды, кроме того, – структурными и функциональными моделями Ациредуктон Диоксигеназ Ni(или Fe)–ARD и Ацетилацетон Диоксигеназы  $Fe^{II}\text{-Dkel}$ . Полученные нами данные (АСМ) указывают на высокую вероятность ассоциации гетеролигандных комплексов никеля и железа в стабильные супрамолекулярных наноструктуры за счёт межмолекулярных Н-связей в реальных условиях каталитического окисления. Различная активность двух ферментов Ni(или Fe)-ARD, участвующих в пути рециркуляции метионина, по отношению к общим субстратам (Ациредуктон (1,2-дигидрокси-3-оксо-5 (метилтио) пент-1-ен) и  $O_2$ ), могла быть связана с самоорганизацией катализаторов в различные макроструктуры за счет межмолекулярных Н-связей. Мы впервые предположили участие в механизме катализа Ni-ARD Тир-фрагмента, расположенного во второй координационной сфере фермента, в качестве регуляторного фактора. Мы наблюдали спонтанный процесс самоорганизации систем  $\{Ni(acac)_2+L^2+L^3\}$ , ( $L^2=NMP$ , His(L-Histidine),  $L^3=PhOH$ , Tyr(L-Tyrosine)), моделирующих активное место Ni-ARD, на специально подготовленной кремниевой поверхности в стабильные макроструктуры за счет межмолекулярных Н-связей.



1.



2.

3: Эмпирическое и теоретическое кумулятивное логнормальное распределение объёмов

3.

Рис. 1: АСМ имидж частиц на основе тройных систем  $\{Ni(acac)_2+His+Tyr\}$ , 2: Диаграмма средних объемов частиц на основе a-  $\{Ni(acac)_2+His\}$ , b-  $\{Ni(acac)_2+His+Tyr\}$ .

# ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ В СКОЛЬЗЯЩЕМ ЛУЧЕ<sup>1</sup>

Бакиров А.В.<sup>1,2</sup>, Щербина М.А.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>3</sup>,  
Селектор С.Л.<sup>3</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова Москва, Профсоюзная улица, 70; E-mail: dir@ispm.ru

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1; E-mail: nrcki@nrcki.ru

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; E-mail: dir@phyche.ac.ru

Надмолекулярная организация вещества оказывает решающее влияние на структуру и свойства моно- и полислоевых функциональных материалов. Поэтому особенно важной становится задача определения упаковки молекул методами рентгеновской рефлектометрии (XRR), рентгеновской спектроскопией поглощения (EXAFS и XANES) и малоуглового рассеяния в скользящем луче (GIXD). В представленном докладе будут описаны явления на поверхности раздела фаз, изученные с применением синхротронного излучения на станции “Ленгмюр” в Курчатовском центре синхротронного излучения, а также на станции ID10b синхротрона ESRF и станции P08 синхротрона PETRA III, DESY на примере соединений тетра-15-краун-5-фталоцианина с церием (Рисунок 1).

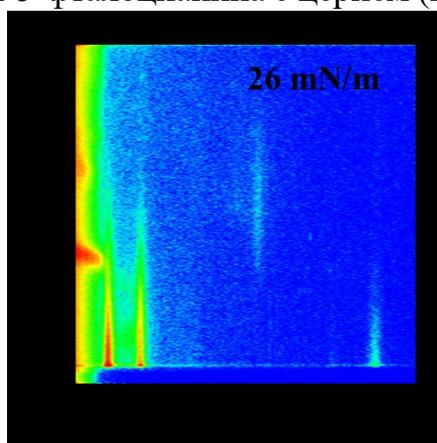


Рисунок 1. Картина двумерной дифракции для образцов комплексов тетра-15-краун-5-фталоцианина с церием на поверхности воды при давлении 26 мН/м.

Одновременное измерение спектров поглощения, кривых рентгеновской рефлектометрии и картин рентгеновской дифракции при различных значениях поверхностного давления позволяет установить механизм образования монослоевой пленки в ЛБ ванне.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-33-70055).

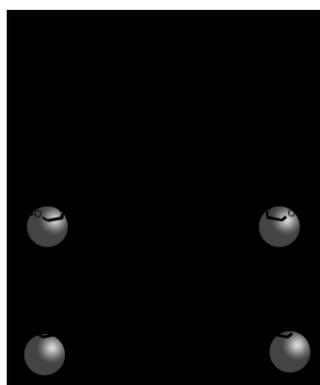
# ESI-MASS AS INVESTIGATION METHOD FOR DIFFERENT MOLECULAR ASSEMBLIES IN SOLUTION.<sup>1</sup>

N.E. Shepel<sup>1</sup>, O.A. Fedorova<sup>1</sup> and Yu.V. Fedorov<sup>1</sup>

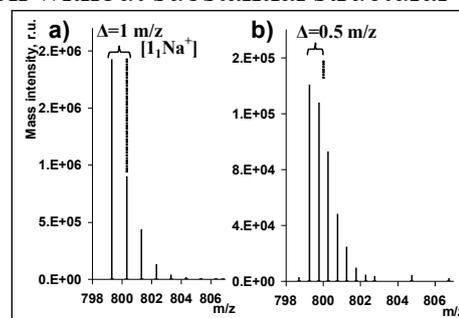
<sup>1</sup> *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Russia, 119991, GSP-1, Moscow, V-334, Vavilova St. 28; E-mail: nick7inc@ineos.ac.ru*

In this work we would like to represent the advantages of Electrospray ionization method (ESI-MASS) as a technique in mass spectrometry which is widely used for molecular assemblies investigation in macrocyclic chemistry. ESI-MASS is especially useful in producing ions from macromolecules with sequential fragmentation; it is different from other atmospheric pressure ionization processes (e.g. MALDI) since it may produce multiple charged ions, effectively extending the mass range of the analyzer. With high-resolution mass technique this ESI-MASS method can provide the element analysis equivalent data.

Our scientific interest is concerning organic dyes, which exhibit cation-binding properties. The substances under investigation possess with  $\pi$ -conjugated electron systems (e.g. styryl-based crown-containing dyes) which optical absorption, emission, electrochemical or even electro conducting (when immobilized on conductor surface) properties are influenced by guest-binding ability. In our work we prefer to use the soft conditions for ESI-MASS to observe molecular ion without substantial structural changes.



**Figure 1.** Monomer **1** and its [2+2] photocycloaddition product **2**.



**Figure 2.** ESI-mass of **1** and one of [2+2] photocycloaddition products **2**, separated by HPLC method.

In the presentation we shall illustrate the advantages of ESI-MASS method:

- as chore method for intermediate products identification;
- as method for HPLC-separated products identification (see Fig. 1-2);
- as addition information method for molecular assemblies structure determination.

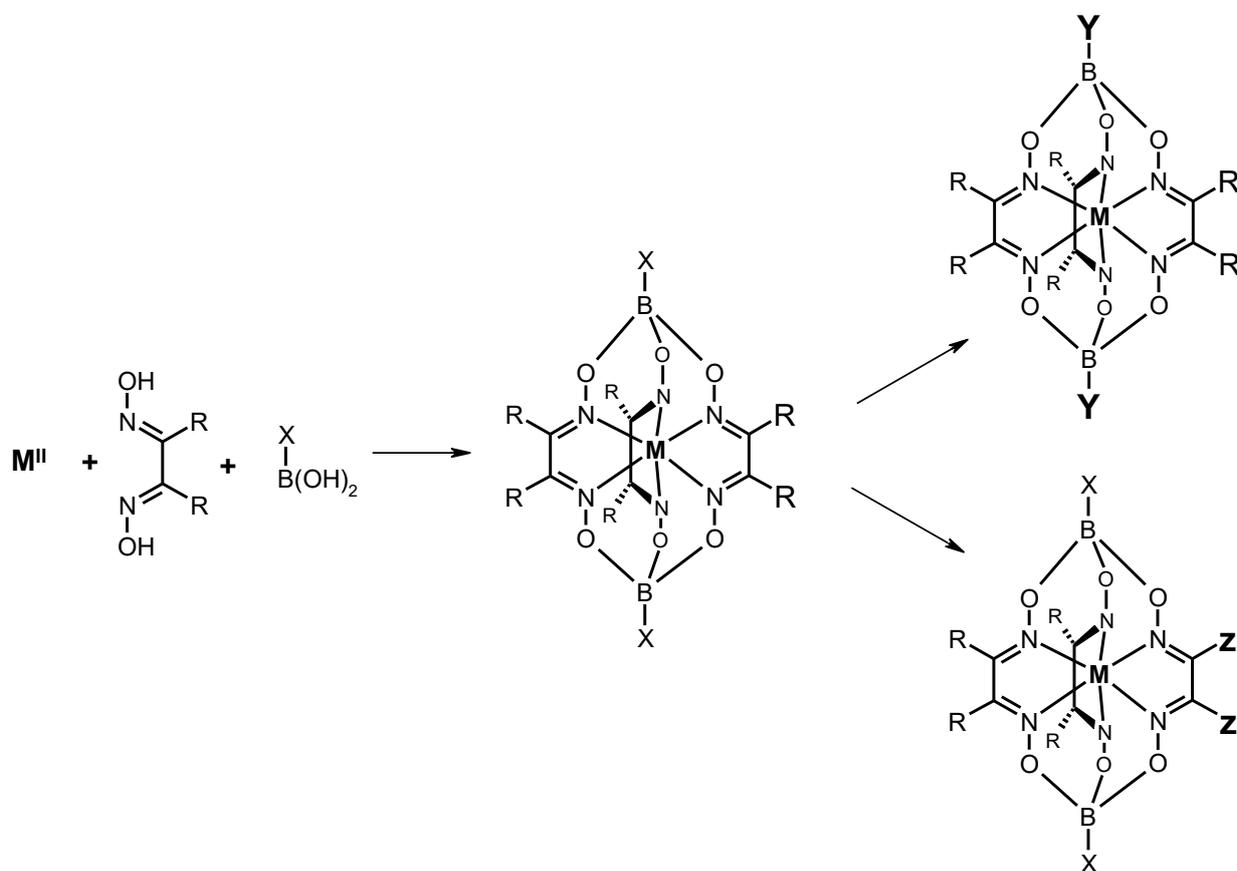
<sup>1</sup> This work was supported by Russian Science Foundation (project No 16-13-10226).

# RECENT ADVANCES IN CHEMISTRY OF TRIS-DIOXIMATE CLATHROCHELATES

A.B. Burdukov

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentiev Av. 3,  
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. The lecture will provide a brief survey of recent advances in chemistry and possible applications of these compounds. Metal-ion templated self-assembly, rib and axial modification will be considered.\*



\*This study was partly supported by RFBR grant 16-03-00408.

# РЕБЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ЦЕЛЬЮ ВВЕДЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП<sup>1</sup>

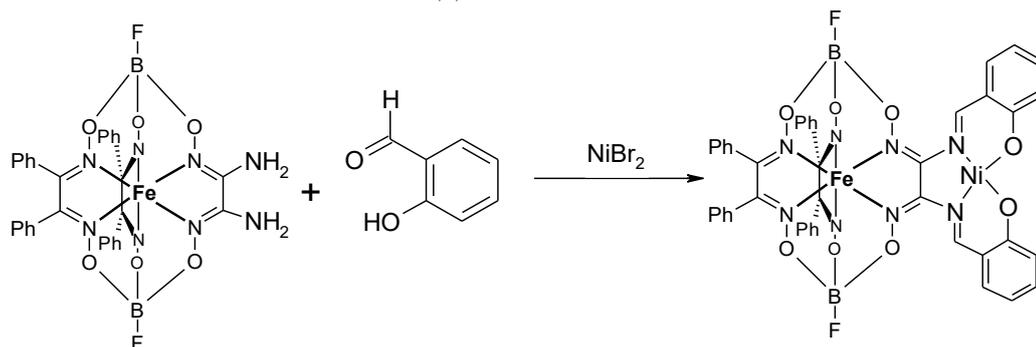
М.А. Вершинин<sup>1</sup>, А.Б. Бурдуков<sup>1</sup>, И.В. Ельцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия, пр. ак. Лаврентьева, 3

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, ул. Пирогова, 2

Основной метод синтеза макробициклических трис-диоксиматных клатрохелатов железа (II) – сшивка координированных к иону металла диоксимов кислотой Льюиса. Данный способ накладывает серьезные ограничения на типы используемых диоксимов и характер заместителей реберных (диоксиматных) фрагментов получающихся комплексов.

Используя реакции координированных лигандов, можно вводить в состав клатрохелатов функциональные группы и фрагменты, существенно меняющие физико-химические свойства исходных комплексов.



В данном докладе будут представлены способы введения в состав клатрохелатов различных функциональных фрагментов, синтез и характеристика полученных соединений, исследование их свойств набором различных методов.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - гранты №16-03-00408 и 16-03-00929.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИОЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА<sup>1</sup>

И.В. Терехова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Иваново, Академическая улица, 1; E-mail: ivt@isc-ras.ru*

Терапевтический эффект перорально применяемых лекарственных препаратов напрямую зависит от показателя биодоступности, который, определяется растворимостью, скоростью растворения и способностью фармакологически активного соединения проникать через клеточные мембраны. Существует множество подходов, предназначенных для повышения биодоступности лекарственных веществ, одним из которых является комплексообразование с циклодекстринами. Как правило, в результате образования супрамолекулярных комплексов наблюдается улучшение фармакокинетических параметров лекарственных соединений.

Цель данной работы состояла в выявлении возможности повышения биодоступности производных 1,2,4-тиадиазола за счет комплексообразования с циклодекстринами. Согласно результатам проведенного тестирования, рассматриваемые производные тиadiaзола проявляют активность в лечении нейродегенеративных заболеваний. Однако эти соединения плохо растворимы в воде, что может привести к ослаблению терапевтического действия. Повышение растворимости было достигнуто посредством комплексообразования с циклодекстринами. Показано, что растворимость производных 1,2,4-тиадиазола существенно возрастает за счет проникновения гидрофобного фрагмента молекул в полость циклодекстринов. Образующиеся супрамолекулярные комплексы устойчивы как в растворе, так и в твердом состоянии и проявляют достаточно высокую скорость растворения в биорелевантных средах.

При использовании циклодекстринов в качестве солюбилизаторов необходимо проследить их влияние на мембранную проницаемость тиadiaзолов. Выявленное понижение коэффициентов проницаемости тиadiaзолов обусловлено уменьшением числа свободных частиц, способных проходить через модельную клеточную мембрану, и изменением их коэффициентов диффузии в результате комплексообразования с циклодекстринами. Проанализировано соотношение растворимость-проницаемость, позволяющее подобрать наиболее оптимальные концентрации циклодекстринов для приготовления лекарственных композиций с оптимальными свойствами. Эксперименты, проведенные *in vivo*, свидетельствуют о том, что супрамолекулярные комплексы производных 1,2,4-тиадиазола с циклодекстринами, приготовленные методом лиофилизации, являются наиболее перспективными для перорального применения, поскольку проявляют наибольшие показатели биодоступности.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-10017).

# САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ВЫСШИМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ<sup>1</sup>

Брагина Н.А., Жданова К.А., Миронов А.Ф.  
Московский технологический университет (ИТХТ),  
Москва, 119571, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: n.bragina@mail.ru

В последние годы отмечается повышенный интерес к амфифильным порфириновым производным, которые могут быть использованы не только в качестве модельных соединений-биомиметиков, но и для создания новых материалов для нанотехнологий. Направленная функционализация порфиринового макроцикла, придание ему свойств амфифильности являются необходимыми условиями для построения ковалентных гибридных конъюгатов и самосборки надмолекулярных ансамблей за счет нековалентных взаимодействий. Порфирины с высшими алкильными заместителями способны формировать жидкокристаллические (ЖК) мезофазы, упорядоченные структуры в растворах и на твердых подложках, а также легко встраиваются в мембранные системы. Сочетание полезных фотофизических свойств с высокой чувствительностью и избирательностью таких структур к внешним воздействиям открывают широкие перспективы их использования.

Нами были разработаны эффективные синтетические стратегии и подходы к получению симметричных и несимметричных мезо-арилпорфиринов структурных типов  $A_4$ ,  $A_2B_2$ ,  $A_3B$ ,  $AB_3$  с высшими алкильными заместителями и гидрофильными полярными группами на периферии макроцикла. Для соединений каждого структурного типа изучались физико-химические свойства, а также способность к самоорганизации: агрегационные свойства в растворах, формирование ЖК термотропных и лиотропных мезофаз.

В докладе рассмотрены основные подходы к получению самоорганизующихся наноструктур на основе амфифильных мезо-арилпорфиринов:

- 1) Самоорганизация амфифильных порфиринов в водных растворах детергентов и полимеров
- 2) Самоорганизация амфифильных порфиринов на подложках
- 3) Жидкокристаллические структуры на основе порфиринов

Синтезированные амфифильные порфирины с высшими алкильными заместителями могут служить универсальными «молекулярными платформами» для последующей химической модификации и построения на их основе гибридных порфириновых конъюгатов и различных типов самоорганизованных супрамолекулярных структур.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10092).

# ФОТОАКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>

Жданова К.А., Ежов А.В., Миронов А.Ф., Брагина Н.А.  
*Московский технологический университет (ИТХТ),  
Москва, 119571, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: zhdanova\_k@mirea.ru*

Амфифильные порфирины находят применение для создания нанокомпози- тов, содержащих в своем составе компоненты как неорганической (наночасти- цы металлов, оксиды металлов, полупроводники, углеродные наночастицы), так и органической (например, красители) природы. Подобные материалы востре- бованы в различных областях науки, техники и медицины.

Работа направлена на поиск эффективных способов получения амфифиль- ных порфиринов А<sub>3</sub>В-типа с высшими алкильными заместителями и активными функциональными группами (гидрокси-, amino-, пиридил-, тиольными) и со- зданию на их основе фотоактивных наноструктур. В результате исследования мы показали, что наиболее эффективным для синтеза amino- и пиридилсодер- жащих порфиринов является модифицированный метод Адлера, гидроксилсо- держащих порфиринов – синтез в водно-мицеллярной среде, а для получения тиолсодержащих порфиринов – метод Линдсея.

Нами были разработаны подходы к созданию фотоактивных наноструктур различного типа. Так, были получены конъюгаты аминпорфиринов с кластер- ным анионом бора, которые исследовали в качестве сенсбилизаторов в макете солнечного элемента, что является важным этапом при создании светопреобра- зующих ячеек. Пиридил- и серосодержащие порфирины были использованы для создания конъюгатов с полупроводниковыми квантовыми точками CdSe и исследованы в качестве катализаторов жидкофазного фотоокисления органиче- ских субстратов.

Гидроксизамещенные порфирины эффективно включались в наночастицы из тритерпеноидов бересты, в связи с чем подобные структуры могут рассмат- риваться как потенциальные агенты для фотодинамической терапии (ФДТ). Разрабатываются подходы к получению флуоресцентных органических наноча- стиц на основе конъюгатов амфифильных порфиринов и цианинового красите- ля Су5.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10092).

## НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРЫ И СВЕТОДИОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ СВЕТА НА ИХ ОСНОВЕ<sup>1</sup>

Д.А. Лыпенко<sup>1</sup>, А.В. Дмитриев<sup>1</sup>, Г.И. Носова<sup>2</sup>, А.С. Бурлов<sup>3</sup>, П.С. Самохвалов<sup>4</sup>,  
С.В. Дайнеко<sup>5</sup>, Е.И. Мальцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4; E-mail: [lypenko@rambler.ru](mailto:lypenko@rambler.ru)

<sup>2</sup>ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31; E-mail: [klengi@yandex.ru](mailto:klengi@yandex.ru)

<sup>3</sup>НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194; E-mail: [anatoly.burlov@yandex.ru](mailto:anatoly.burlov@yandex.ru)

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Каширское ш., 31; E-mail: [p.samokhvalov@gmail.com](mailto:p.samokhvalov@gmail.com)

<sup>5</sup>University of Calgary, University Dr NW, Calgary; E-mail: [s.daineko@gmail.com](mailto:s.daineko@gmail.com)

Органические светоизлучающие устройства (OLED) с белым спектром излучения имеют ряд преимуществ перед традиционными источниками света. Это высокая яркость, низкое рабочее напряжение, возможность изготовления устройств большой площади, в том числе на гибкой основе с заданными спектральными характеристиками. Важным условием для их внедрения по-прежнему остается повышение энергоэффективности и увеличение срока службы. С этой целью проводят оптимизацию устройств, используют молекулярный дизайн при синтезе новых соединений и т.д.

Нами созданы многослойные образцы на основе низкомолекулярных органических соединений с несколькими монохромными светоизлучающими слоями. Изготовлена большая серия устройств с различной последовательностью расположения в них рабочих слоёв с одновременным варьированием толщины. Количество функциональных слоев в некоторых структурах достигало 12.

Сегодня ведётся поиск новых энергосберегающих технологий изготовления OLED-структур, к которым, в частности, относится полив из растворов. В нашей работе использован этот метод при изготовлении трехслойных полимерных устройств на основе производных полифлуорена, растворимых в полярных и неполярных средах. При одном и том же приложенном напряжении (6 В) образцы излучали белый свет различных оттенков в зависимости от толщины активного слоя. Для некоторых структур яркость свечения превышала 3000 кд/м<sup>2</sup> при 10 В.

Также был получен ряд образцов с белым спектром излучения на основе квантовых точек. Удалось изготовить образцы, по своим характеристикам приближающиеся к лучшим светоизлучающим органическим структурам, известным на сегодняшний день в литературе. Максимальная яркость превышала 3000 кд/м<sup>2</sup> при 9 В.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-03-01179).

# QUANTUM CHEMICAL MODELLING OF SOME CROWN-TETRAPHENYLPORPHYRINS

V.E. Kotsuba<sup>1,4</sup>, A.Ya. Freidzon<sup>2,3</sup>, N.M. Kolyadina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*RUDN University, 6 Mikluho-Maklaya st., Moscow; E-mail: [vasilyk@yandex.ru](mailto:vasilyk@yandex.ru)*

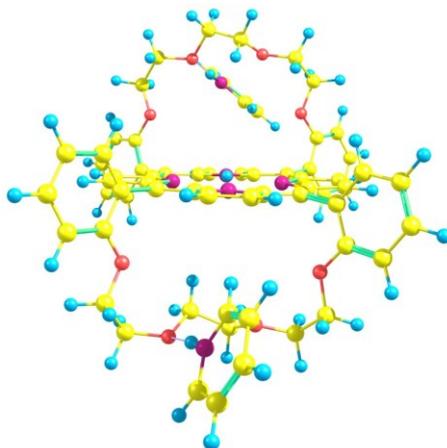
<sup>2</sup>*Photochemistry center, Russian Academy of Sciences 7a Novatorov st., Moscow*

<sup>3</sup>*National Research Nuclear University (Moscow Engineering Physics Institute),*

<sup>4</sup>*VGNKI Center, 5 Zvenigorodskoe sh., Moscow*

In quantum chemical modelling of large systems, such as porphyrins, it is crucial to select the proper basis set and theory level in order to achieve both acceptable accuracy and reasonable computation time.

We have demonstrated that geometry optimizations performed by Priroda<sup>1</sup> (v.14) software using the DFT theory (PBE approximation and internal “3z” basis set) is well-suited for a series of crown-fused tetraphenylporphyrins and their metal complexes. Geometry optimization under the same conditions was used to explain the elevated yields of the porphyrins in pyridine as the reaction medium.



Quantum chemical model of a crown-tetraphenylporphyrin complex with two protonated molecules of pyridine.

We have also computed UV-vis spectra of the mentioned porphyrins using Firefly<sup>2</sup> (v.8.1.1) software. The PBE/3z calculations gave better wavelength matching than PBE0/SVP and PBE0/TZVP (e.g. Soret band at 409 for PBE vs 373 nm for PBE0), however artifact bands attributed to crown oxygens-porphyrin core transitions were generated in this case. Being considerably more time-consuming, the PBE0/TZVP calculations give almost the same results as PBE0/SVP, so the latter was chosen for the qualitative spectra prediction of the studied porphyrins

## References

1. Laikov, D.N. & Ustynyuk, Y.A. Russ Chem Bull (2005) 54: 820.
2. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

# ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ В МОНОСЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ СУБФАЗ<sup>1</sup>

Александрова А.В.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4; [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

<sup>2</sup> РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл, 9

Одна из наиболее актуальных задач современной супрамолекулярной химии связана с поиском новых подходов к созданию эффективных сенсорных устройств для детектирования ионов тяжёлых металлов в водных средах. Данная работа посвящена изучению факторов, влияющих на рецепторные характеристики ультратонких плёнок краун-

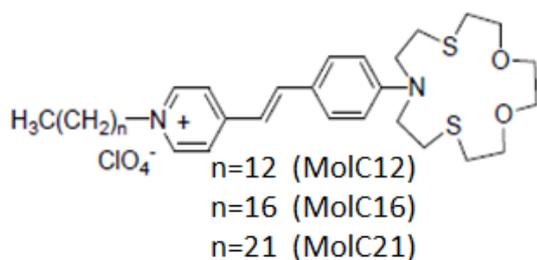


Рис. 1. Гемичианиновые хромоионофору .

содержащего гемичианинового красителя по отношению к катионам ртути. Для этого изучены физико-химические свойства хромоионофора MolC12 и проведено их сравнение со свойствами соединений MolC21 и MolC16, отличающихся только длиной алкильного заместителя. На основе анализа резуль-

татов спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования установлены спектральные характеристики комплексов MolC12 с катионами ртути. Выявлена зависимость рецепторных свойств монослоёв исследуемого гемичианинового хромоионофора от длины алкильного заместителя. Показано, что в отсутствие катионов бария эффективность связывания катионов ртути монослоями всех исследованных соединений не зависит от длины алкильного заместителя. Однако степень повышения эффективности связывания краун-эфирных групп хромоионофора с аналитом на межфазной границе за счет предорганизации монослоя, индуцируемой катионами бария, растет в ряду MolC12 → MolC16 → MolC21.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 16-33-60024\_мол\_а\_дк и 16-29-05272\_офи\_м

# РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ<sup>1</sup>

Кудинова Д.С.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,3</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru;

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл, 9

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31

Неослабевающий интерес исследователей к фталоцианинатам лантанидов обусловлен сочетанием их устойчивой и интенсивной окраски с мультистабильностью плоских ароматических  $\pi$ -систем, которое определяет их широкое использование в современных технологиях.

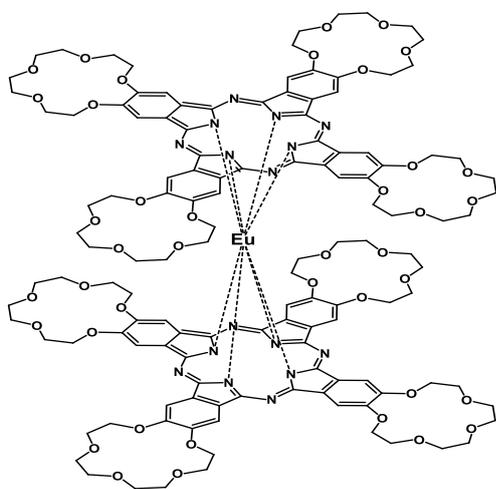


Рис. 1. Структурная схема бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия

Данная работа посвящена исследованию явления редокс-изомерии в ленгмюровском монослое бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия –  $(Eu[(15C5)_4Pc]_2)$ . Впервые обнаружено, что при растекании раствора этого комплекса в хлороформе на границе раздела воздух-вода происходит внутримолекулярный перенос электрона с фталоцианинового лиганда на  $4f$ -орбиталь атома европия. В ходе этого процесса металлоцентр комплекса  $Eu^{3+}$ , стабильный в растворе, переходит в состояние  $Eu^{2+}$  в монослое. Установлено, что обратимый переход  $Pc_2Eu^{2+} \leftrightarrow Pc_2Eu^{3+}$  в монослое может быть реализован при его циклическом сжатии и расширении. Существование двух редокс-изомерных форм комплекса подтверждено результатами спектральных и электрохимических исследований монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт  $Eu[(15C5)_4Pc]_2$ . По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется фталоцианиновым окружением и ориентацией молекул комплекса на водной субфазе.

Понимание механизма обнаруженных превращений, способов управления ими и знание свойств самих редокс-изомеров откроет новые возможности применения ультратонких плёнок на основе этих соединений при создании наноразмерных информационных устройств.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-29-05284\_офи\_м

# ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛИСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА<sup>1</sup>

Шепелева И.И.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>2</sup>, Коновалова Н.В.<sup>1</sup>, Арсланов В.В.<sup>2</sup>,  
Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский Технологический Университет, ИТХТ,*

<sup>2</sup> *ИФХЭ РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4; pcss\_lab@mail.ru*

Процессы безызлучательного переноса энергии широко используются в искусственных системах преобразования энергии солнечного излучения, в биомедицинской диагностике, а также при разработке химических и биологических сенсоров. Однако, условия реализации таких процессов в многослойных планарных системах остаются малоизученными. Цель данной работы – исследование процессов безызлучательного переноса энергии в организованных ультратонких пленках производных нафтлимида и тетрафенилпорфирина и оптимизация на этой основе условий для эффективной передачи энергии фотовозбуждения. В работе продемонстрирована реализация процесса безызлучательного переноса энергии в смешанных монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт указанных соединений. Исследована зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от

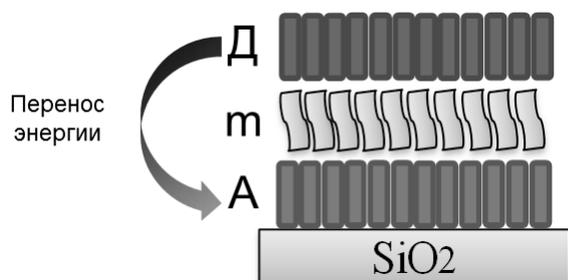


Рис. 1. Схема многослойной плёнки, в которой донор и акцептор энергии, разделены инертным спейсерным слоем

расстояния между донором и акцептором в многослойных планарных системах, в которых монослой донора отделен от монослоя акцептора инертным спейсерным слоем стеариновой кислоты (рис. 1). Установлено, что в рассматриваемой системе максимальная эффективность переноса энергии фотовозбуждения от донора к акцептору достигается при толщине спейсерного слоя около 5 нм (2 монослоя стеариновой кислоты).

исследования процессов безызлучательного переноса энергии в организованных ультратонких пленках производных нафтлимида и тетрафенилпорфирина и оптимизация на этой основе условий для эффективной передачи энергии фотовозбуждения. В работе продемонстрирована реализация процесса безызлучательного переноса энергии в смешанных монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт указанных соединений. Исследована зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от

<sup>1</sup> *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-03-00538\_a*

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА – ФЕНОЗАНА, НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ И *IN VIVO* .**

Алексеева О.М.<sup>1</sup>, Жигачева И.В.<sup>1</sup>, Кременцова А.В.<sup>1</sup>, Ким Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Косыгина 4. Россия. 8(495)939-74-09, [olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

<sup>2</sup> ФГБУН Институт Биофизики клетки РАН, Пущино Россия

Экранированный фенол - фенозан, был создан в Институте Химической физики для стабилизации полимеров. Впоследствии было выяснено, что фенозан и его производные, синтезированные в Институте Биохимической физики, как гидрофильные - фенозан калия и фенозан натрия, так и гидрофобизованные – ИХФАНЫ, проявляют свойства биологически активных веществ. В представленной работе было показано, что водные растворы и эмульсии фенозана и его производных, применяемые в широком диапазоне разведений, изменяли структуру и функции экспериментальных объектов животного происхождения на разном организационном уровне: липидных бислоев, белок липидных мембран, органелл и клеток.

1) Липидные бислои. Модельные мультиламмеллярные фосфолипидные липосомы, изменяли микродоменную организацию в бислое. Происходило изменение толщины бислоя и порядок паковки бислоев в зависимости от природы применяемых фенозанов.

2) Белок-липидные мембраны. На тенях эритроцитов, представляющих собой внешнюю мембрану и цитоскелет клетки, фенозаны изменяли структуру белковых микродоменов.

3) Органеллы. Использование модели «старения» митохондрий выявило возможность ингибирования препаратами фенозанов генерации активных форм кислорода митохондриями печени крыс. При введении препаратов фенозанов животным изменялось функциональное состояние митохондрий не только в зависимости от разведения, но и от времени, прошедшем после введения. При этом препараты проявляли свойства «мягких» разобщителей, снижая мембранный потенциал на 15%, что могло свидетельствовать о возможных антистрессовых свойствах препаратов.

4) Клетки. На целых эритроцитах фенозаны, применяемые в широком диапазоне разведений, изменяли микровязкость мембран на разной глубине бислоя. А на клетках АКЭ, имеющих в отличие от эритроцитов полную систему трансдукции, влияли на Ca<sup>2+</sup>-сигнализацию.

На основании полученных данных можно прийти к заключению, что фенозаны в зависимости от их природы и степени их разведений в водных растворах и эмульсиях, изменяют и структуру и функции биообъектов. Эти свойства фенозанов могут быть использованы, как для разрушения патологических клеток, так и для стабилизации функционирования нормальных.

## ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ АМИННОГО ТИПА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Е.П. Ануфриенко, А.А. Щербина, Суровяткина Е.В., Хасбиуллин Р.Р.

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

В пленочных защитных покрытиях в качестве антикоррозионного наполнителя используют летучие ингибиторы коррозии аминного типа<sup>1</sup>. Основная проблема данных системах заключается в том, что при изготовлении такого покрытия необходимо получить гомогенные и стабильные пленки с заданными защитными и физико-химическими свойствами, что напрямую связано с проблемами растворимости вводимого компонента в матрице полимера, диаграммами фазового состояния и трансляционной подвижностью ингибитора в матрице полимера.

Целью данной работы является изучение процессов диффузии и растворимости ингибиторов коррозии аминного типа (полиэтиленполиамин, этилендиамин, диэтилентриамин) в полиэтилене (ПЭНП).

Растворимость и взаимодиффузию в системе исследовали методом оптической микроинтерферометрии. Измерения проводили на лазерном интерферометре ОДА-2<sup>2</sup> *in situ* в диапазоне температур от 60 до 120 °С. Все эксперименты осуществляли в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения, что позволяло получать воспроизводимую информацию о составах сосуществующих фаз и коэффициентах диффузии. В качестве вспомогательного метода, для определения температурной зависимости показателя преломления использовали метод рефрактометрии, измерения проводили на рефрактометре ИРФ-454Б2М (ОАО "Казанский оптико-механический завод", Россия). Термохимические свойства ингибиторов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix® и термо-весах TG 209 F1 "Iris" ("Netzsch").

Построены диаграммы фазового состояния для всех исследованных систем и определены коэффициенты трансляционной подвижности ингибиторов в полимерных матрицах.

1. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. – М. : Химия, 1977. – 352с.
2. Чалых, А.Е. Оптический диффузиометр «ОДА-2» : методическое пособие / А.Е. Чалых, А.И. Загайтов, В.В. Громов, Д.П. Коротченко. – М. : ИФХ РАН, 1996. – 36с.

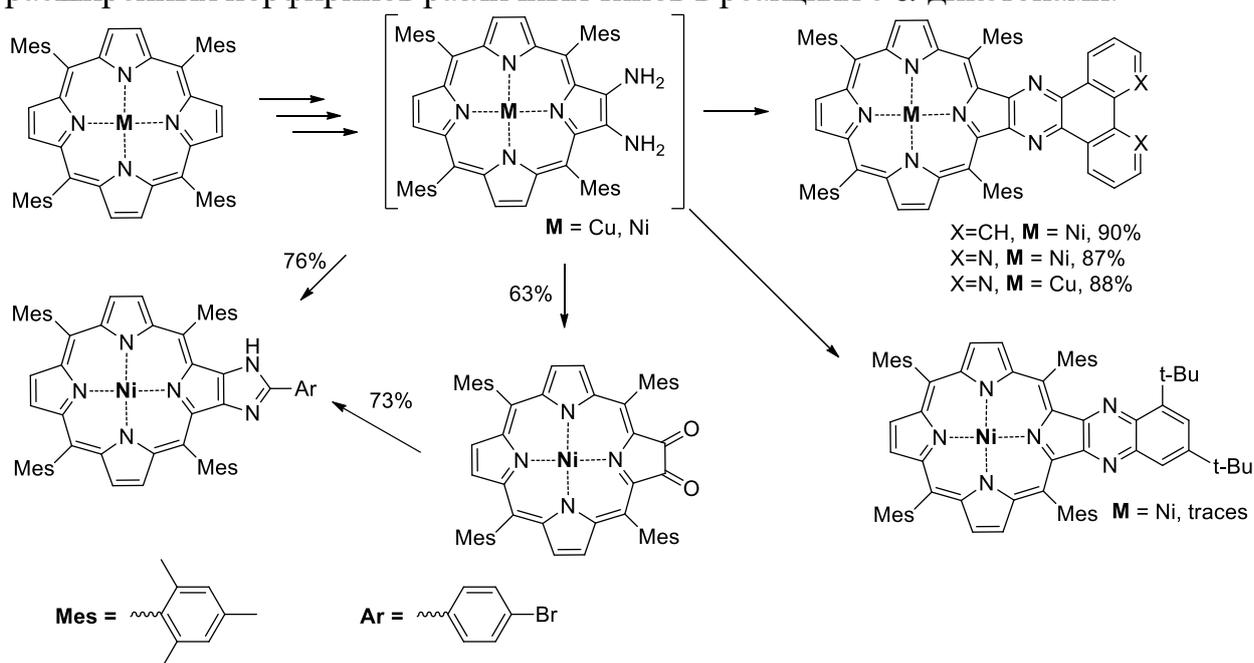
# ПОРФИРИНЫ С РАСШИРЕННОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ 2,3-ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ<sup>1</sup>

К.П.Бирин,<sup>1</sup> Т.В. Воронова,<sup>1,2</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>1</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

Расширение ароматической системы является эффективным методом направленной модификации электронного строения и физико-химических свойств порфиринов. В то время, как аннелирование полиароматических фрагментов на периферийной части молекулы сопряжено с рядом препаративных сложностей, гетероциклическое аннелирование позволяет получать стабильные молекулы с диссимметризованной структурой граничных орбиталей. Кроме того, этот подход позволяет вводить периферийные функциональные группы с образованием молекулярных блоков заданной топологии. В представленной работе нами показано, что 2,3-диаминопорфирины могут выступать удобными предшественниками расширенных порфиринов различных типов в реакциях с  $\alpha$ -дикетонами.



В зависимости от природы используемых карбонильных соединений возможно образование различных производных, содержащих полиароматические функциональные группы. Окисление 2,3-диаминопорфиринов приводит к 2,3-диоксохлоринам, которые, в свою очередь, могут выступать предшественниками 2-замещенных имидазопорфиринов.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-53-16025\_НЦНИЛ\_a).

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА ТИТАНА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

E-mail: [boi5@list.ru](mailto:boi5@list.ru)

Биологические жидкости являются многокомпонентными дисперсными системами, с допустимыми размерами частиц от единиц нанометров ( $10^{-9}$  метра) до нескольких микрон ( $10^{-6}$  метра). На поверхности коллоидной частицы образуется гидрофильный слой, повышая устойчивость частиц коллоидного раствора, служит её защитой. Нарушение коллоидной защиты может приводить к избыточному отложению холестерина и кальция в стенках сосудов, к образованию камней в почках, печени и т.п. Развитие патологических процессов в организме человека сопровождается изменениями ряда молекулярных параметров в клетках, тканях, а также в сыворотке крови. Поэтому актуальным является изучение процессов, происходящих при контакте пленок и физиологических растворов. В работе исследовались плёнки на основе TiON, применяемые в коронарном стентировании в качестве гемосовместимых покрытий стальных имплантатов сосудов и артерий. Для чего образцы TiON-плёнок, осажденные методом реактивного магнетронного распыления на пластины из стали марки 316L, помещались в физиологический раствор NaCl (0,9%), с целью изучения процессов на границе пленка–раствор. Раствор исследовался методом динамического рассеяния света (ДРС), который позволяет отслеживать изменения таких величин, как коэффициент трансляционной диффузии  $D_t$  частиц и их

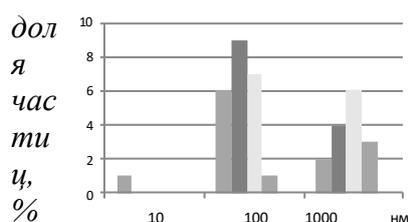


Рис.1 Гистограмма, характеризующая распределение частиц по размерам.

средние размеры. Для этого исследуемые образцы TiON покрытий выдерживались в течение 300 суток в NaCl (0,9%). Объем исследуемой пробы – 5мл. Измерения проводились на фотонно-корреляционном спектрометре ‘Photocor-FC’. Размер частиц (гидродинамический радиус) рассчитывается по формуле Стокса-Эйнштейна, которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости. Функция распределения частиц в растворителе NaCl по размерам двухмодальная с максимумами в области 60-100 нм и 1100-1200 нм (рис.1).

Предполагаем, что это наночастицы оксида титана, гидратируются на поверхности пленки, образуя труднорастворимые гидраты. Соответственно, исследуемое биопокрытие при растворении не влияет на дисперсность биологических жидкостей, не нарушает коллоидную защиту частиц.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ $\beta$ -ДИКЕТОНОВ

В.Ю. Бузько<sup>1,2</sup>, М.Е. Соколов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар

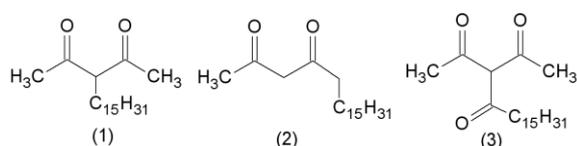
<sup>2</sup>Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ», г. Краснодар

*BuzkoNMR@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонров, на основе ацетилацетона, имеющих пентадецильный заместитель в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -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 в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ СТЕАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Gd (III)

В.Ю. Бузько<sup>1,2</sup>, М.Е. Соколов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар

<sup>2</sup>Лаборатория 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 <sup>2</sup> /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 в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА

Э.А. Васильева<sup>1,2</sup>, Г.А. Гайнанова<sup>2</sup>, М.Н. Сайфутдинова<sup>1</sup>, Е.Л. Гаврилова<sup>1</sup>,  
Л.Я. Захарова<sup>1,2</sup>, О.Г. Синяшин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, К. Маркса, 68; E-mail: [vasilevaelmira@mail.ru](mailto:vasilevaelmira@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Арбузова, 8.

Нами синтезирован амфифильный каликс[4]резорцин (КР), содержащий нонильные радикалы на нижнем ободе и аланиновый фрагмент на верхнем ободе. Аланиновый остаток содержит ионогенные группы, характеризующиеся значениями  $pK_a$  2.34 и 9.6 для карбоксильной и аминогрупп, соответственно, а также величиной изоэлектрической точки 6.11. Поэтому в нейтральной области pH молекула КР существует в цвиттер-ионной форме. Для повышения растворимости КР в водных средах использованы гидроксиэтилированные геминальные ПАВ 12-6-12(ОН) и 16-12-16(ОН) различной гидрофобности.

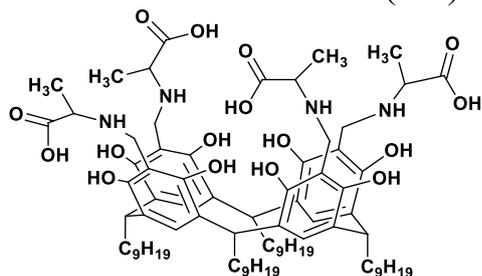


Рис. 1. – Структурная формула каликс[4]резорцина.

Методом флуоресцентной спектроскопии было показано, что значение критической концентрации мицеллообразования снижается в присутствии КР в случае более гидрофобного ПАВ 16-12-16(ОН) с 0.06 мМ до 0.01 мМ и несколько возрастает в случае 12-6-12(ОН). Причиной различного эффекта может быть раз-

личная локализация молекулы КР или разный механизм взаимодействия компонентов бинарной системы: солубилизация КР мицеллами ПАВ или образование агрегатов смешанного типа. Супрамолекулярные системы 12-6-12(ОН)-КР были исследованы в качестве наноконтейнеров для спектрального зонда Судан I и лекарственного вещества куркумин. Оба соединения плохо растворимы в воде и в отсутствие мицелл спектрально не идентифицируются. Расчет солубилизационной емкости показал, что индивидуальные мицеллы 12-6-12(ОН) эффективно связывают молекулы обоих гостей, Судана I и куркумина. Бинарные системы ПАВ-КР являются менее эффективными наноконтейнерами: для них наблюдается снижение солубилизационной емкости ~в 2 раза по сравнению с индивидуальными ПАВ. Вероятно, это обусловлено конкуренцией между молекулами гостей и КР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00073).

# СИНТЕЗ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ ДИАМИНОДИБЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЛОКОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ<sup>1</sup>

В.Н. Глушко, Е.Ю. Мельникова, Л.И. Блохина, А.С. Нартов

Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)-ИРЕА); E-mail:tetrazoli@yandex.ru

Функциональные производные краун-эфиров, в частности диаминодибензо-18-крауна-6 и диаминодибензо-24-крауна-8, являются перспективными соединениями для применения их в качестве составных блоков в супрамолекулярных системах и полимерных материалах. Существующие методы синтеза этих производных позволяют получать смесь изомеров с неизвестным соотношением компонентов, что не дает возможность оценить свойства каждого из изомеров. Нами разработан технологический метод получения цис- и транс- изомеров диаминодибензо-18-крауна-6 и диаминодибензо-24-крауна-8.

В процессе разработки была исследована кинетика метода получения дибензо-24-крауна-8. Установлено, что в процессе синтеза в качестве побочных продуктов в реакционной массе присутствуют 2,1% бензо-12-крауна-4 и 2,5% бензо-18-крауна-6.

Методом ТГА определены термические характеристики полученных соединений.

Методом ВЭЖХ проведен анализ полученных цис- и транс-изомеров диаминосоединений.

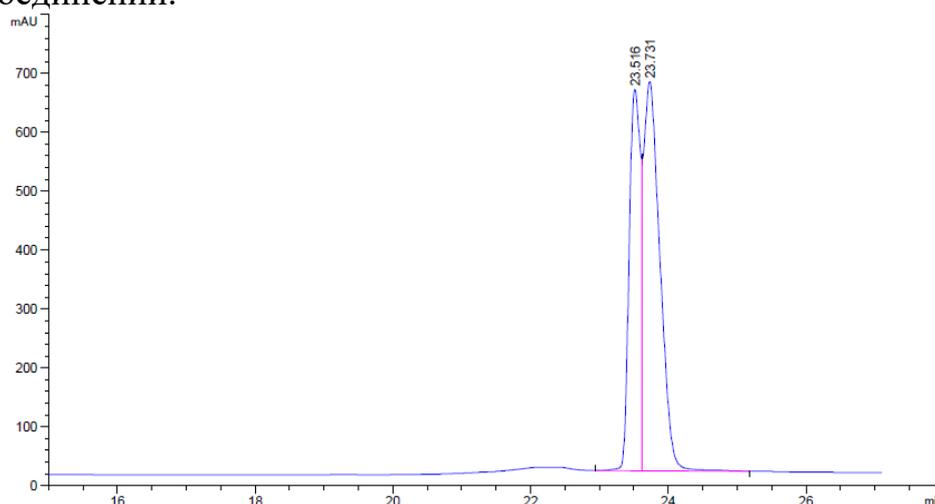


Рисунок 1 - ВЭЖХ хроматограмма образцов диаминодибензо-18-крауна-6: цис- (время выхода- 23,516 мин), транс-(время выхода- 23,731 мин). Анализ проведен на приборе Agilent 1290 Infinity; поток 0,1 мл/мин. элюент –CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках Соглашения № 14.625.21.0036 от 27 октября 2015 года RFMEF62515X0036

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА И ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕКСАДЕЦИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

Ю.М. Девтерова, М.Е. Соколов, И.Н. Репина

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

Амфифильные  $\beta$ -дикетоны и их комплексные соединения (КС) с ионами лантаноидов являются перспективными соединениями для создания упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт, которые могут обладать специфическими оптическими, магнитными и химическими свойствами. В настоящей работе нами были исследованы особенности формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе гексадецилацетата (НЛ).

Т.к. молекулярная структура  $\beta$ -дикетонов, а также их комплексообразующие свойства существенно зависят от рН среды, нами было изучено влияние рН субфазы на предельную площадь молекулы ( $A_0$ ) в формируемом молекулярном слое в присутствии и отсутствии ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ) в диапазоне концентраций  $\text{Ln}^{3+}$  до 0,005М.

Комплексообразование однослойных ПЛБ гексадецилацетата с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$  на границе раздела ПЛБ/вода было изучено методом поверхностного плазмонного резонанса в зависимости от рН контактирующей среды (рисунок). Как видно, при наличии в контактной среде  $\text{Ln}^{3+}$  происходит значительное изменение угла ППР, что свидетельствует о комплексообразовании ПЛБ.

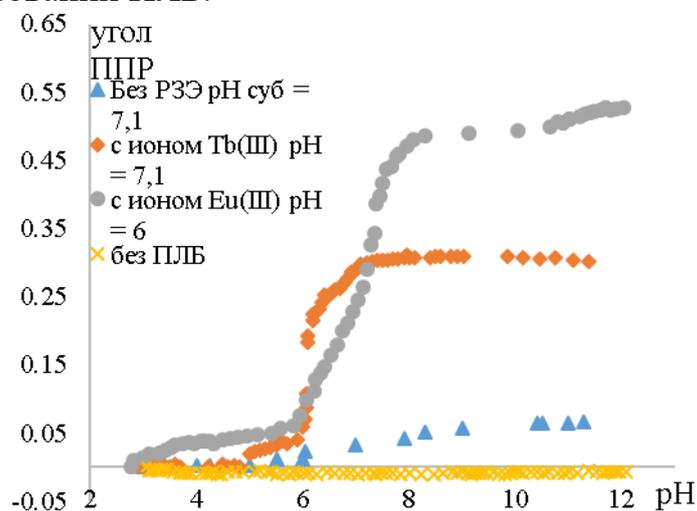


Рисунок – Зависимость изменения угла ППР от рН контактной среды при концентрации ионов лантаноидов 0,01М  $\text{Eu}^{3+}$  и 0,001М  $\text{Tb}^{3+}$

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИОНА НА СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛИТИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ С ПОМОЩЬЮ БЕНЗО-15-КРАУН-5

Демина Л.И.<sup>а,б</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>б</sup>, Жилов В.И.<sup>а,б</sup>, Демин С.В.<sup>а,б</sup>,  
Цивадзе А.Ю.<sup>а,б</sup>

<sup>а)</sup> *ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4*

<sup>б)</sup> *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31*  
*e-mail: [zhilov@igic.ras.ru](mailto:zhilov@igic.ras.ru)*

Изучение процессов экстракции показало важность образования прочных комплексов с экстрагентом. Значительное влияние на экстракционные характеристики систем оказывает тип аниона экстрагируемой соли. Одним из этапов изучения взаимодействия в системе: экстрагент – соль – растворитель, было установление строения комплексов лития с Б15К5 с различными анионами в кристаллическом виде и в растворах. Для этого мы использовали методы ИК-Фурье спектроскопии НПВО и РСА.

Для изучения комплексообразования Б15К5 с Li были использованы соли лития с различными анионами: Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Синтезированы соответствующие комплексы и проведено их спектральное сравнение с соединениями, образующимися в органической фазе в системе вода – хлороформ.

Показано, что во всех синтезированных комплексах лития с Б15К5 в координации участвуют все пять атомов кислорода краун-эфира. Шестую координационную позицию в комплексах LiX·Б15К5·Н<sub>2</sub>О, где X=Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> занимает атом кислорода молекулы воды. При этом один из атомов водорода образует связь с анионом. В ИК-спектрах это выражается в расщеплении валентного колебания О-Н на две полосы в каждом случае. При использовании в качестве анионов X=NCS<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> были получены безводные комплексы, где шестую позицию занимает сам анион. Структура кристаллических образцов комплексов с X= Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> установлена с использованием РСА.

При исследовании экстракции солей лития в системах с различными анионами на основании выявленного спектрального критерия и сравнения ИК-спектров органической фазы, растворов и кристаллических образцов синтезированных комплексов можно утверждать, что при экстракции в органической фазе всегда образуются комплексы, содержащие координированную молекулу воды, независимо от аниона соли лития.

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

# КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА<sup>1</sup>

Д.П. Дудочкина, А.А. Щербина

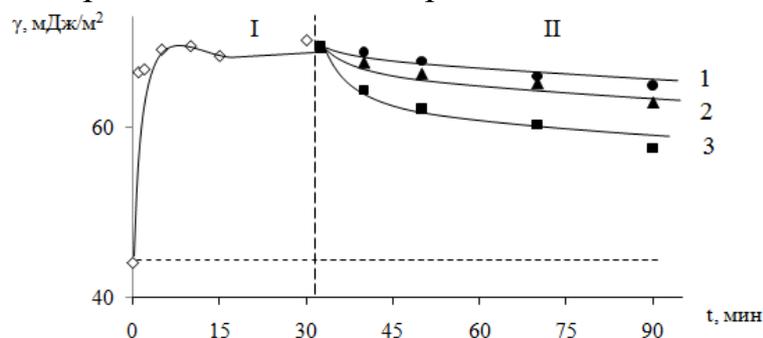
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

e-mail: ddudochkina@mail.ru

В практике полимерного материаловедения широко используется модификация поверхностей полимерных материалов плазмой газовых разрядов для решения различных научных проблем и многих конкретных технологических и производственных задач. Однако, остаются открытыми вопросы стабильности приобретенной смачиваемости и способы уменьшения эффекта старения поверхности после обработки.

Целью настоящей работы является изучение и сравнение кинетики формирования и старения поверхностных слоев полимеров различной природы методом краевых углов смачивания.

Поверхности пленок обрабатывали в плазме высокочастотного воздушного разряда. Поверхностную энергию образцов определяли методом краевых углов смачивания набором тестовых жидкостей на автоматической установке FM40 EasyDrop (Kruss GmbH). Величину поверхностной энергии ее составляющих рассчитывали в рамках подхода Оуэнса-Вендта. Измерения выполнялись при 25°C.



**Рисунок 1.** Изменение поверхностной энергии ПИ на стадии взаимодействия с плазмой (I) и на стадии релаксации – в отсутствие плазмы (II) при температурах отжи-

га: 22 (1); 40 (2); 60 °C (3).

Показано, что в результате хранения образцов наблюдается самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии обработанных в плазме образцов (на примере полиимида (ПИ), рис. 1). Общее снижение поверхностной энергии в процессе хранения происходит симбатно падению полярной составляющей поверхностной энергии, тогда как дисперсионная составляющая практически не изменяется, что, вероятно, связано с рекомбинацией образовавшихся функциональных групп и конформационных перестроек макромолекул в поверхностных слоях. Приведены сравнительные зависимости изменения поверхностной энергии как функции времени обработки и последующего отжига для полипропилена и полиимида.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00197)

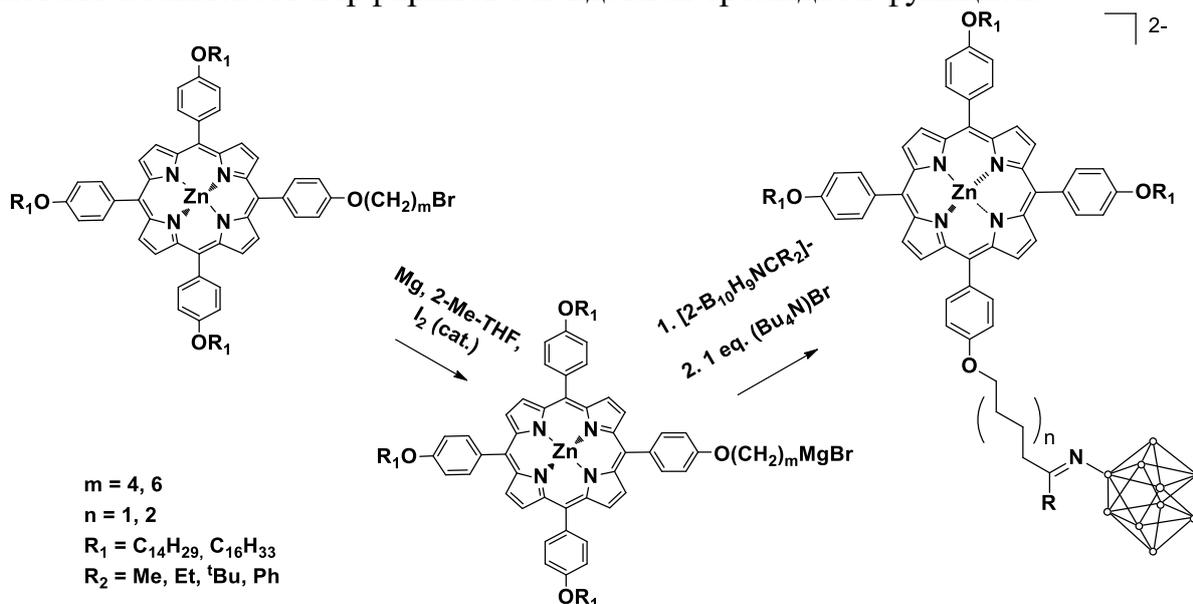
# КОНЬЮГАТЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ И КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ЯЧЕЕК<sup>1</sup>

А.П. Жданов<sup>1</sup>, К.А. Жданова<sup>2</sup>, А.В. Ежов<sup>2</sup>, Н.А. Брагина<sup>2</sup>, А.Ф. Миронов<sup>2</sup>,  
К.Ю. Жижин<sup>1,2</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31; E-mail: zhdanov@igic.ras.ru*

<sup>2</sup> *Московский технологический университет (ИТХТ), Москва, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: zhdanova\_k@mirea.ru*

Работа посвящена созданию новых конъюгатов амфифильных порфиринов и кластерных анионов бора. Был предложен и оптимизирован метод синтеза борсодержащих иминов на основе реакции нуклеофильного присоединения к нитрильным производным клозо-декаборатного аниона советующих магнийорганических соединений. Последние генерировали *in situ* из металлокомплексов порфиринов с пентатной бромидной функцией.



Было обнаружено, что стереоселективно процесс нуклеофильного присоединения протекает в случае  $R_2 = tBu, Ph$  с образованием продуктов с E-конфигурацией иминого заместителя клозо-декаборатного аниона. Это обусловлено, очевидно, стерическими факторами. В случае  $R_2 = Me, Et$  наблюдается образование смеси стереоизомеров.

Синтезированные продукты охарактеризованы методами мультитядерной ЯМР спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии.

<sup>1</sup> *Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №16-33-60182 мол а\_дк, 16-03-01039 а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4654.2016.3).*

# КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ <sup>1</sup>

Э.И. Зенькевич

*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

«Пигменты жизни» - хлорофиллы, гем и бактериохлорофиллы играют ключевую роль в важнейших жизненных процессах на Земле (фотосинтез и дыхание). За 200 лет, прошедших после открытия хлорофилла, в мировой науке получен ряд принципиальных результатов по структурно-морфологическим, оптическим и энергетическим свойствам этих пигментов, а также исследованы окислительно-восстановительные реакции и процессы трансформации солнечной энергии. Вместе с тем, для систем *in vivo*, многие вопросы, касающиеся, например, конкретных механизмов переноса энергии в светособирающих комплексах, причин концентрационного и нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла, а также динамики и механизмов фотоиндуцированного переноса электрона на большие расстояния (до 15-20 Å), остаются все еще до конца не решенными. Основные трудности в понимании этих главных процессов энергетической конверсии *in vivo* определяются тем, что для решения такого рода вопросов требуется сравнительная информация по энергетике электронных взаимодействий, спектро-структурным корреляциям, а также по специфике внутри- и межмолекулярной конформационной динамики взаимодействующих систем как с учетом, так и без учета белковой компоненты. Именно в этом и состоит важность и необходимость выполненного нами экспериментального и теоретического моделирования первичных фото процессов *in vitro* с участием хлорофилла и других фотосинтетических пигментов.

В докладе представлены основные и в ряде случаев пионерские результаты мирового уровня, полученные научной группой под руководством академика НАН Б.Г.П. Гуриновича и его учеников по исследованию спектрально-кинетических свойств и энергетике межмолекулярных взаимодействий для хлорофилла «а» и его ближайших аналогов *in vitro* (концентрированные растворы до 10<sup>-1</sup> М, полимерные пленки, мицеллы детергентов, пигмент-белковые комплексы, липидные везикулы) с участием возбужденных синглетных и триплетных состояний пигментов. Формирование основных целей этих исследований, их корректировка и реализация на каждом этапе были обусловлены и находились в тесной идейной связи с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными в различных научно-исследовательских центрах по структурным свойствам природных фотосинтезирующих систем (растительные объекты и бактерии *in vivo*), а также по протекающим в них первичным фото процессам.

---

<sup>1</sup> Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3» (Беларусь), ECO-NET, Программа № 18905YD.

## САМОСБОРКА ТРИАД ПОРФИРИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS<sup>1</sup>

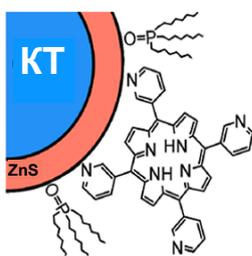
Э.И. Зенькевич<sup>1</sup>, Л.А. Сакевич<sup>1</sup>, К. фон Борцисковски<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики, Технический университет Хемнитца, Германия

В последнее десятилетие отмечается возрастающий интерес к наноструктурным материалам с управляемыми морфологией, физико-химическими характеристиками и функциональными свойствами, что делает их перспективными для применения в нанoeлектронике, нанотехнологиях и нанобиомедицине. В создании таких самособирающихся наноструктур используется методология «снизу-вверх» («bottom-up»), являющаяся основой структурной организации на всех уровнях *in vivo* и *in vitro*.

В этом направлении нами оптимизированы условия управляемой самосборки наноансамблей на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS и молекул порфиринов в растворах и на твердых подложках, а также изучены механизмы взаимодействия КТ и порфиринов, формирующие функциональный оптический отклик в таких наноструктурах. Самосборка наноансамблей «КТ-порфирин» основана на координационном взаимодействии поверхностных атомов Zn слоя ZnS в КТ с атомами N мезо-пиридилных колец тетрапиррольного макроцикла. При этом в хо-



де двух этапов титрования с использованием порфиринового экстра-лиганда  $H_2P(p\text{-Pyr})_4$ , содержащего четыре мезо-пиридила с атомами азота в *para*-положении, была реализована двухточечная координация молекулы порфирина и КТ, с одной стороны, и, с другой стороны, дополнительная двухточечная координация этой же молекулы порфирина с центральными ионами Zn химического димера  $(ZnOEP)_2Ph$  с фенильным спейсером. В результате, на поверхности квантовой точки формируется порфириновая триада  $(ZnOEP)_2 \otimes (p\text{-Pyr})_4 H_2P$ . На основании спектрально-кинетических измерений установлено, что механизмы и динамика процессов релаксации энергии возбужденных состояний в наноансамблях на основе КТ CdSe/ZnS и триады  $(ZnOEP)_2 \otimes (p\text{-Pyr})_4 H_2P$  оказываются более сложными по сравнению с ранее исследованными самособирающимися наноансамблями «КТ-порфирин». Обосновано, что дезактивация энергии экситонного и электронного возбуждения в наноансамблях «КТ-порфириновая триада» обусловлена конкуренцией нескольких безызлучательных релаксационных каналов: 1) перенос энергии и электрона димер→порфирин, 2) туннелирование электрона в КТ в условиях квантового ограничения его захват поверхностной ловушкой, 3) перенос энергии КТ→порфирин и КТ→димер и др.

<sup>1</sup> Финансовая поддержка: «Конвергенция - 2020 3.0.3» (Беларусь) и DFG Priority Unit 877.

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОКОМПОЗИТАХ  
«КВАНТОВАЯ ТОЧКА – КРАСИТЕЛЬ»: ТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ФАЗОВАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ЛИГАНДА  
И ЭКСИТОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ<sup>1</sup>**

**Э.И. Зенькевич<sup>1</sup>, С.М. Качан<sup>1</sup>, А.П. Ступак<sup>2</sup>, Д. Коверко<sup>3</sup>,  
К. фон Борцисковски<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск, Беларусь*

<sup>3</sup>*Институт физики Технического университета Хемнитца, Германия*

Несмотря на прогресс, достигнутый в исследованиях и применениях функциональных наноматериалов на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и органических молекул, информация о природе и механизмах интерфейсных явлений на поверхности КТ при их взаимодействии с органическими лигандами различной природы, динамическом обмене поверхностных лигандов, а также об их влиянии на экситон-фононные взаимодействия и процессы переноса энергии/заряда, является ограниченной. На основании данных стационарной и пикосекундной кинетической спектроскопии в растворах при 77-300 К рассмотрены структура и природа возбужденных состояний индивидуальных КТ CdSe/ZnS и наноансамблей («КТ-порфирин», «КТ-перилен-бисимид»), формирующих свойства и параметры фотолюминесценции (ФЛ) этих объектов (положение в шкале энергий, относительная интенсивность, спектральная полуширина). Обосновано, что при-соединение одной или нескольких молекул красителя существенно влияет на перераспределение и возникновение поверхностных ловушечных состояний КТ. Спектры и кинетика ФЛ КТ являются чувствительным индикатором этих пространственно-энергетических изменений в интерфейсном слое. В температурных экспериментах обнаружена конформационная перестройка поверхностного слоя стабилизатора (ТОФО или АМ) в индивидуальных квантовых точках, которая усиливается в наноансамблях. Эта перестройка (или «фазовый» переход стабилизирующего слоя) играет принципиальную роль в формировании путей безызлучательной релаксации экситонного возбуждения, а также в экситон-фононном взаимодействии в КТ. Показано, что гипсохромный сдвиг спектров поглощения и ФЛ КТ связан с ослаблением экситон-фононных взаимодействий в КТ в условиях квантового ограничения. Анализ спектрально-кинетических свойств наноансамблей «КТ-краситель» является чувствительным методом исследования физико-химии поверхностных явлений в КТ при минимальных модификациях структуры поверхности, когда другие методы (например, ЯМР-, ИК-спектроскопия) оказываются малоинформативными. Полученные результаты представляют интерес при разработке наносенсорных устройств.

---

<sup>1</sup> Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3» (Беларусь) и DFG Priority Unit FOR 877 (Германия).

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА

К.В. Зуев<sup>1,3</sup>, В.П. Перевалов<sup>1</sup>, Е.Г. Винокуров<sup>1,2</sup>, Т.Ф. Бурухина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4*

<sup>3</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 29*

Среди многочисленных направлений создания новых материалов на основе макрогетероциклических соединений [1] существует ряд разработок, требующих получения гибридных систем, в которых фталоцианины (Pc) закрепляются на различных подложках и служат функциональным звеном в получаемом устройстве. Часто такое закрепление происходит за счёт нековалентного взаимодействия плоской ароматической структуры Pc и адсорбента. В нашей работе проанализировано влияние химической природы субстрата на процесс адсорбции фталоцианината цинка (ZnPc) из растворов в тетрагидрофуране и N-метилпирролидоне. Показано, что такие сорбенты, как графит и углеродные нанотрубки имеют существенно большую сорбционную ёмкость по отношению к ZnPc, чем оксиды (MgO, CaF<sub>2</sub>).

Более эффективно процесс адсорбции протекает, если в молекуле есть заряженные функциональные фрагменты. Отмечено повышение количества осаждаемого на сорбент ZnPc после его химической обработки 4-бензолдиазония карбоксилатом в гетерогенных условиях [2]. Полученные образцы исследованы методами оптической и ИК-спектроскопии.

4. *Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Зуев К.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 115–131.*
5. *Зуев К.В., Перевалов В.П., Винокуров Е.Г. и др. // Макрогетероциклы. 2016. Т. 9. № 3. С. 250-256.*

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БИОТЕХНОЛОГИИ РЕГУЛЯЦИИ ЖИЗНЕННЫХ ЦИКЛОВ РАЗВИТИЯ ПОПУЛЯЦИИ КУЛЬТУРЫ КЛЕТОК *E. COLI*

Э.А. Иванова \* , Т.С. Тропынина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Уфимский институт биологии Российской академии наук. 450054, Уфа, пр. Октября 69. \*E-mail: evilina@anrb.ru*

В настоящее время самоорганизующиеся внутриклеточные процессы переходят в разряд рассмотрения супрамолекулярной химии, то есть «химии запрограммированных несущих информацию молекул». Эта область науки находится, по образному выражению академика А.Р. Хохлова, в центре внимания «умных биополимеров», для создания которых необходимо знание взятое из законов природы. Мы подошли к анализу молекулярно-генетической организации *E.coli*, представив её в виде супрамолекулярных ансамблей: бактериоплазмы-(БП), непрочно-(НС) и прочно-(ПС) связанных с клеточным остатком (КО) гетерополимеров, в молекулах которых уже запрограммирована память хромосомной организации и её реализации в циклах морфогенетических фаз развития. Вся гигантская молекула ДНК бактерии представляет собой единицу репликации, ремоделинг которой обеспечивается при участии нуклеоидных (гистоноподобных - основных) белков, состав которых и взаимодействия с другими факторами окружающей среды, изменяются в зависимости от фазы роста бактериальной клетки. Немалая роль в этом процессе принадлежит протеолитической системе. Наш интерес к *Arg-X* протеазо-процессингу был вызван тем, что по данным трёх царств эукариотов, аргининбогатые гистоны эволюционно стабильные белки, что свидетельствует о их важной роли в сохранении и реализации генетической информации в процессах структурирующих упаковку ДНК.

Последовательное наследование динамики насыщенности кислыми/основными белками супраблоков: (БП), (НС), (ПС) (КО) в процессе многих клеточных делений и фаз развития продемонстрировало, что в экспоненциальной фазе роста *Arg-X* -процессинг функционирует на уровне основных «линкерных» и нуклеоидных белков БП – жидкокристаллической внутриклеточной поверхностной структуры, а также «кислых» белков КО. При переходе в фазу замедления (линейного роста) *Arg-X* процессинг функционирует главным образом в кислых/основных белках супраструктур ПС, а при переходе к остановке роста в кислых/основных белках супраструктур НС.

В базах данных хранится большое количество информации. Однако, они не всегда дают полноценный сравнительный анализ. В связи с этим интересны разработки более гибких систем, основанных на моделировании непрерывных сигналов. Мы надеемся, что экспериментальные данные биологов-биохимиков могут быть интересны физико-химикам.

# ENERGY STORAGE IN 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*

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.

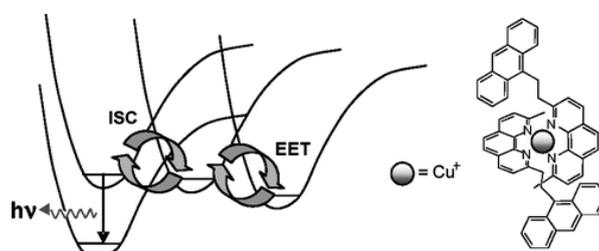


Figure 1. Equilibration between excited states in Cu(I)-phenanthroline – anthracene system.

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] already used as a sensor for molecular oxygen [4].

I thank the ERA.Net Rus Plus DONOS-311 program for financial support.

1. Leydet Y. et al. // Journal of the American Chemical Society. 2007. T. 129. C. 8688.
2. Ragazzon G. et al. // Chemical Communications. 2013. T. 49. C. 9110.
3. Denisov S. A. et al. // Inorganic Chemistry. 2014. T. 53. C. 2677.
4. Medina-Rodriguez S. et al. // Analyst. 2016. T. 141. C. 3090.

## **МОНИТОРИНГ ДЕГРАДАЦИИ ЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА.**

Клюев А.Л., Давыдов А.Д., Графов Б.М., Емец В.В., Андреев В.Н.  
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской  
академии наук (ИФХЭ РАН).*

Онлайн мониторинг качества лакокрасочных покрытий позволяет оценить изменения их защитных свойств на всем протяжении коррозионных испытаний. Для этого в последние несколько десятилетий пользуются классическим электрохимическим методом неразрушающего контроля – спектроскопией электрохимического импеданса. Однако использование данного метода приводит к возмущениям исследуемой системы, а также требует дорогостоящей аппаратуры.

Нами предложен новый способ онлайн мониторинга – электрохимическая шумовая спектроскопия Чебышева [1]. Её основными достоинствами являются отсутствие какого-либо воздействия измерительной аппаратуры на исследуемый образец, недорогая измерительная аппаратура и отсутствие необходимости детрендровать шумовой транзистент.

Флуктуации напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) между двумя идентичными электродами регистрируются с помощью 24-битного АЦП. Полученные транзистенты НРЦ разбиваются на равные окна, в которых осуществляется преобразование Чебышева. Зависимость интенсивности определенных спектральных линий Чебышева от номера окна позволяет отслеживать изменения, происходящие на межфазной границе электрод/раствор во времени.

Интенсивность электрохимического шума системы электрод/покрытие/раствор в начале эксперимента на несколько порядков выше интенсивности шума системы электрод/раствор. Во время экспозиции в растворе, электролит начинает проникать через покрытие к электроду, вследствие чего происходит изменение интенсивности шума. Полностью деградировавшее покрытие, когда электролит контактирует со всей поверхностью электрода, ведет себя, как система электрод/электролит без покрытия.

Таким образом можно проводить мониторинг лакокрасочного покрытия на металлическом электроде.

[1] Графов Б.М., Добровольский Ю.А., Давыдов А.Д., Укше А.Е., Клюев А.Л., Астафьев Е.А.// Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 579-583.

**ФОТОАКТИВНЫЕ ПОРФИРИН-ХЛОРИНОВЫЕ  
ГЕТЕРОДИМЕРЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В  
СОСТАВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С  
ДЕТЕРГЕНТАМИ**

Н.В. Коновалова,<sup>1</sup> М.М. Федорова,<sup>1</sup> Г.А. Громова,<sup>2</sup> А.В. Лобанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86; e-mail: nadejda\_73@mail.ru*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4; e-mail: avlobanov@mail.ru*

Природные супрамолекулярные системы, построенные из молекул фотоактивных тетрапиррольных пигментов (хлорофиллов и феофитинов), осуществляют высокоэффективное преобразование энергии солнечного света в электрохимическую и химическую формы в ходе процесса фотосинтеза. Создание биомиметических систем, способных воспроизводить на более простом уровне первичные стадии природного фотосинтеза, такие как поглощение света, перенос энергии возбуждения и перенос электрона, имеет потенциальное практическое применение в молекулярной фотонике, оптоэлектронике, при разработке фоточувствительных сенсоров и в других перспективных областях нанотехнологии.

В качестве молекулярных компонентов в таких искусственных биомиметических системах часто используются порфирины и их металлокомплексы, по своей молекулярной структуре и ряду свойств родственные природным хлоринам. Эффективным подходом является использование порфирин-хлориновых гибридных молекул, что позволяет расширить спектральную область и увеличить интенсивность поглощения энергии света, а также обеспечить градиент переноса энергии и/или электрона между компонентами системы. При этом скорости и квантовые выходы различных фотофизических процессов во многом определяются взаимным пространственным расположением хромофоров и природой растворителя или окружающей среды.

Нами получены несимметричные порфирин-хлориновые гетеродимеры на основе производных тетрафенилпорфирина и хлорофилла *a*, тетрапиррольные макроциклы которых предорганизованы ковалентным спейсером. 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 ионных (додецилсульфата натрия, бромида цетилтриметиламмония) и нейтральных (Тритона X-100) детергентов. Методами электронной и стационарной флуоресцентной спектроскопии показано, что природа микроокружения существенно влияет на фотофизические свойства диад в составе супрамолекулярных комплексов.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ С БЕНЗО-15- КРАУН-5<sup>1</sup>

Г.В. Костикова, Л.И. Демина, В.И. Жилов, О.Г. Краснова

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени  
А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,  
119071 Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4  
E-mail: galyna\_k@mail.ru*

При использовании краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов для выделения различных металлов часто для улучшения экстракционных характеристик (коэффициентов распределения и разделения) в систему вводят трихлорацетат-анион или трихлоруксусную кислоту (ТХУК). В связи с этим большой интерес представляет изучение процессов ее комплексообразования в различных экстракционных системах.

Было проведено систематическое изучение экстракции ТХУК и уксусной кислоты (УК) (для сравнения) бензо-15-краун-5 (Б15К5) в хлороформе. Получены изотермы экстракции рассматриваемых кислот 1М Б15К5 в хлороформе и чистым растворителем. ТХУК экстрагируется существенно лучше УК. При высоких равновесных концентрациях кислот в водной фазе соотношение кислота:Б15К5 в органической фазе превышает 2:1. Методом разбавления с учетом «холостой экстракции» определено соотношение кислота:Б15К5 в экстрагируемом соединении: ТХУК:Б15К5 $\approx$ 2:1 и УК:Б15К5  $\approx$  1:1. На основании полученных данных рассчитаны константы комплексообразования экстрагируемых соединений ( $K_{\text{уст}}(\text{УК} \cdot \text{Б15К5})=1,66 \pm 0,35$ ;  $\lg K_{\text{уст}}(2\text{ТХУК} \cdot \text{Б15К5})=3,86 \pm 0,41$ ).

Спектральные исследования проводились как для органической и водной фаз, так и для выделенных в твердом виде продуктов экстракции. Данные ИК-спектроскопии показывают, что УК образует с Б15К5 в органической фазе слабые комплексы, в которых водородные связи слабее, чем в димерах УК (сравнение со спектрами концентрированного водного раствора кислоты). В случае ТХУК изменения в спектрах как Б15К5, так и ТХУК более заметны, что свидетельствует об образовании более прочных, по сравнению с УК, комплексных соединений. Отмечены характерные для комплексообразования Б15К5 смещения полос  $\nu(\text{PhO})$  и  $\nu(\text{COC})$ . Уширение полос  $\nu(\text{C=O})$  и  $\delta(\text{COH})$  свидетельствует о неэквивалентности молекул ТХУК в соединении. Наличие мало интенсивных широких полос в области 2400-2700  $\text{см}^{-1}$  указывает на возможность прикрепления дополнительных молекул кислоты не только к краун-эфиру, но и друг к другу.

---

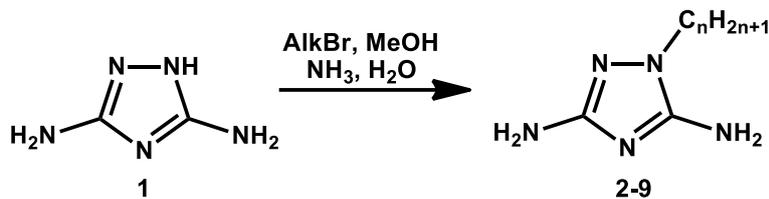
<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-01286).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И АНТИМИКРОБНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ <sup>1</sup>

Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова, Д.Б. Березин

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений. 153000, Иваново, Шереметевский пр., д.7. E-mail: melenchuktv@mail.ru, danilova@isuct.ru

Хорошо известно, что алкилпроизводные азотсодержащих гетероциклов находят самое широкое применение в создании устройств, работающих на жидких кристаллах, а также в качестве различных антимикробных препаратов. Нами синтезирован, очищен и идентифицирован с использованием методов масс-спектрометрии, электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии ряд гетероциклических соединений **2-9**, проявляющих, наряду со способностью образовывать жидкокристаллические супрамолекулярные агрегаты, выраженную антибактериальную активность в отношении патогенной микрофлоры.



R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**2**), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**3**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**4**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**5**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**6**), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**7**), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**8**), C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (**9**)

Анализ результатов экспериментального и теоретического исследования синтезированных мезогенов станет основой для комбинаторной разработки супрамолекулярных жидких кристаллов с прогнозируемыми физическими и мезоморфными свойствами, что в перспективе позволит осуществлять направленный дизайн самоорганизующихся жидкокристаллических композиций для различных областей применения. Проявление антимикробной активности у синтезированных гетероциклических соединений также делает их перспективными объектами для получения на их основе новых антибактериальных препаратов. В частности, они перспективны для получения бифункциональных агентов путем ковалентного связывания с молекулами макрогетероциклов – порфиринов, хлоринов или фталоцианинов, которые наряду с фотоиндуцированной инактивацией микроорганизмов, будут обладать выраженной темновой токсичностью в отношении патогенной микрофлоры.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00096)

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ  
ПОРФИРИНОИДОВ И КАТИОННЫХ ХЛОРИНОВ В ДМФА И Н<sub>2</sub>О**  
А.Е. Лихонина<sup>1</sup>, Л.Э. Шмуклер<sup>2</sup>, А.В. Кустов<sup>2</sup>, И.С. Худяева<sup>3</sup>, Д.В. Белых<sup>3</sup>,  
Ф.К. Моршнеv<sup>1</sup>, Н.В. Кукушкина<sup>1</sup>, Д.Б. Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет,  
научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений*

<sup>2</sup> *Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, г. Иваново*

<sup>3</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

*E-mail: berezin@isuct.ru*

Антимикробная фотодинамическая терапия (ФДТ) - перспективный метод лечения инфекционно-воспалительных заболеваний, основанный на фотовозбуждении светочувствительных соединений – фотосенсибилизаторов (ФС) в присутствии кислорода. Одним из условий, обеспечивающих достаточную растворимость ФС с заряженными группами и эффективную генерацию ими синглетного кислорода, является достаточно высокая степень диссоциации соединений в растворах. Нами была измерена удельная электропроводность моно-, ди- и трикатионных производных хлорина  $e_6$ , а также инвертированных порфириноидов ( $C_{\text{ФС}} \approx 10^{-3}$  моль/л) в диметилформамиде (ДМФА) и воде в интервале температур 298-338 К.

Активное сопротивление растворов определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260А). Измерения проводились в ячейке емкостью 10 мл, снабженной платиновыми электродами.

Определение удельной электропроводности ФС показало, что все объекты исследования с катионными или анионными группами в рассматриваемых условиях подвергаются диссоциации, причем значения электропроводности катионных заряженных однотипно хлоринов практически одинаковы как в водном растворе, так и в среде электронодонорного ДМФА. Наибольшую электропроводность среди трех катионных хлоринов  $e_6$  демонстрирует трехзарядное производное. Его электропроводность в воде в 2 раза выше по сравнению с йодидом тетраэтиламмония, который рассматривается как слабый электролит в этой среде, и в 30 раз выше по сравнению с этим же реперным веществом в ДМФА.

Инвертированные порфириноиды с анионными группами также показали высокую степень диссоциации в ДМФА, тогда как электропроводность растворов NH-активных макрогетероциклов, образующих с электронодонорным растворителем Н-ассоциаты кислотного типа, в сравнении с чистым растворителем практически не изменяется.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 15-13-00096) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

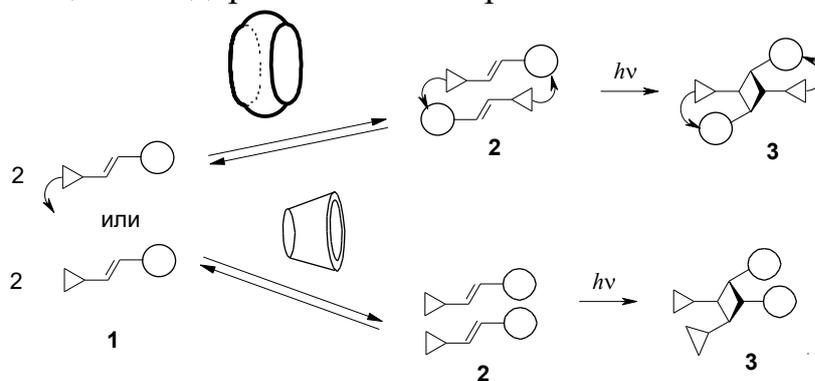
# ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ К [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЮ В ПРИСУТСТВИИ КАВИТАНДОВ<sup>1</sup>

Н.А. Лобова<sup>1,2</sup>, Н.А. Александрова<sup>1</sup>, Е.А. Лач<sup>1,2</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>3</sup>, М.В. Алфимов<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (ГУ)

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова  
lobova\_n\_a@mail.ru

Был синтезирован ряд стироловых красителей ряда 4-пиридина **1** и соответствующих им оснований. Изучено комплексообразование этих соединений с кукурбит[*n*]урилами (СВ[*n*], *n* = 7, 8) и β-, γ-циклодекстринами (CD) методами электронной спектроскопии, ЯМР и РСА [1,2]. Найдено, что в водных растворах соединения **1** образуют с комплементарными кавитандами (СВ[7], β-CD) комплексы включения состава 1 : 1, имеющие псевдоротахсановое строение.



Для кавитандов с большим размером полости (СВ[7], γ-CD) возможно образование комплексов более высокой стехиометрии **2**. В комплексах состава 2 : 1 молекулы-«гости» образуют димеры по типу «голова-к-голове» или «голова-к-хвосту», в которых осуществляется эффективная реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием различных производных циклобутана **3**. Было обнаружено, что объемные заместители оказывают критическое влияние на протекание реакции ФЦП. В случае поликристаллических плёнок решающим фактором оказывается взаимное расположение молекул в твёрдой фазе. Полученные данные можно использовать для создания новых материалов.

[1] S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina, D.V. Kondratuk, S.K. Sazonov, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2587–2599.

[2] D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, A.A. Ivanov, M.V. Alfimov, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **610–611**, 91–94.

<sup>1</sup> Работа поддержана РФФ 15-13-00163 в части исследования сульфатоалкильных производных.

# МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКАТА МАГНИЯ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИНА Е6 С ГЛИКОЛЬНЫМ И АМИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ<sup>1</sup>

И.В. Лоухина, О.М. Старцева, И.С. Худяева, А.Ю.

Бугаева, Б.Н. Дудкин, Д.В. Белых

*Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Первомайская, 48;*

Ассоциированное состояние молекул порфиринов и порфиринов металлов в растворах снижает их фотокаталитические и фотосенсибилизирующие свойства. Размещение порфиринов на носителях, как правило, позволяет избежать ассоциации молекул. Преимуществом слоистых систем, по сравнению с другими носителями, является возможность расположения порфиринового компонента в межслоевом пространстве или на поверхности неорганической фазы.

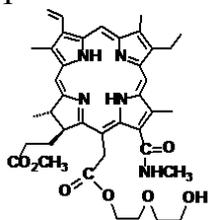


Рис. 1. Структура 13(1)-N-метиламид-17-метил-15-диэтиленгликолевого эфира хлорина е<sub>6</sub>

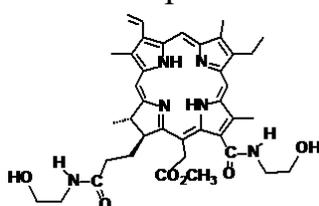


Рис. 2. Структура N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-13(1),17(3)-диамид 15(2)-метилового эфира хлорина е<sub>6</sub>.

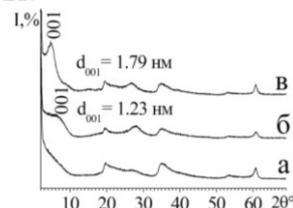


Рис. 3. Рентгенограммы слоистого силиката магния – а; продуктов, модифицированных соединением 2 – б, соединением 1 – в.

В докладе представлены результаты синтеза методом термообработки силикатов магния, модифицированных 13(1)-N-метиламид-17-метил-15-диэтиленгликолевым эфиром хлорина е<sub>6</sub> (соединение 1) (рис. 1) и N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-13(1),17(3)-диамид 15(2)-метиловым эфиром хлорина е<sub>6</sub> (соединение 2) (рис. 2) в водной среде с небольшим содержанием этилового спирта. Размер силикатного слоя смектитов составляет 0.96 нм. Молекулы порфиринов имеют размеры (В×Ш×Т): 1.7×1.7×0.46 нм – 1.7×1.7×0.71 нм. Расчет величины межслоевого промежутка органоимодифицированных продуктов по данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 3): 1.79 нм – 0.96 нм = 0.83 нм (рис. 3в); 1.23 нм – 0.96 нм = 0.27 нм (рис. 3б). Согласно результатам РФА, комплексного термического анализа и электронной спектроскопии в УФ и видимой области спектра установлено, что молекулы соединения 1 располагаются в межслоевом пространстве в виде монослоя параллельно силикатным слоям. Молекулы соединения 2 находятся на поверхности частиц силиката магния в виде неассоциированных индивидуальных молекул. Таким образом, варьирование заместителей порфиринового макроцикла позволяет регулировать локализацию порфиринов в слоистых силикатах.

<sup>1</sup> Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА МЕДИ С СИНТЕТИЧЕСКИМ ГЕКТОРИТОМ

И.В. Лоухина<sup>1</sup>, А.Ю. Бугаева<sup>1</sup>, Д.В. Белых<sup>1</sup>,  
К.В. Зуев<sup>2</sup>, Е.Г. Винокуров<sup>2</sup>, В.П. Перевалов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии КомиНЦ УрО РАН, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул.  
Первомайская, д. 48.*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9*

*E-mail: belykh-dv@mail.ru*

Низкая растворимость фталоцианинов и их ассоциация в растворе являются серьезной проблемой при их практическом применении. Повышение растворимости фталоцианинов за счет внедрения объемных алкильных заместителей приводит к значительному удорожанию их синтетических предшественников и, как следствие, самих целевых продуктов. Одним из возможных способов предотвращения ассоциации является нанесение макроциклов на неорганическую матрицу, чему и посвящена настоящая работа. Ранее нами было показано, что производное хлорина е<sub>6</sub> с фрагментом диэтиленгликоля на периферии макроцикла внедряется в межслоевое пространство синтетического гекторита [*Журнал общей химии*, 2016, 86(8), с. 1264-1270]. Аналогичное взаимодействие возможно с фталоцианинатов меди (Cu-Фц). Немодифицированный Cu-Фц ввести в реакцию не представляется возможным вследствие его низкой растворимости. Модифицирование Cu-Фц карбоксифенильными группами позволяет получать на их основе стабильные коллоидные растворы с относительно малым размером агрегатов [*Макрогетероциклы*, 2016, 9(3), с. 250-256]. Взаимодействие коллоидных частиц Cu-Фц с коллоидными частицами силиката магния в водном растворе (24 ч, комн. темп., при интенсивном перемешивании) с последующей лиофильной сушкой, и отделением непрореагировавшего Cu-Фц путем «распускания» полученного порошка в воде и центрифугирования позволяет получить коллоидные конъюгаты частиц гекторита и Cu-Фц. Согласно данным РФА при этом происходит внедрение молекул Cu-Фц в межслоевое пространство неорганической матрицы с формированием материала, содержащего, судя по изменению межслоевого промежутка в гектарите, одиночные молекулы. Полученный коллоидный раствор может быть в дальнейшем использован для получения порошка или пленки.

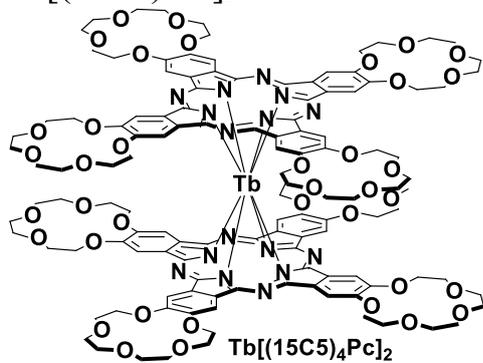
# СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МОНОЛИТНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ФТАЛОЦИАНИНОВ<sup>1</sup>

А.В. Быков<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>2</sup>, А.А. Синельщикова<sup>2</sup>, Л.И. Демина<sup>2,3</sup>,  
Ю.Г. Горбунова<sup>2,3</sup>, А.Н. Ходан<sup>2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, Москва; <sup>2</sup>ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, стр.4, Москва; <sup>3</sup>ФГБУН ИОНХ Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр.31, Москва  
E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com

Наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), лабораторная технология получения которого разработана в ИФХЭ РАН, является высокопористым 3D-наноматериалом с широким спектром применения, включающим сорбционные материалы и компоненты терагерцовой оптики. Методы синтеза НОА позволяют получать монолитный наноматериал, обладающий заданными структурно-фазовыми свойствами.

В данной работе были изучены подходы к иммобилизации фталоцианинов на поверхности НОА на примере взаимодействия данных наноматериалов с бис-тетра-15-краун-5-фталоцианинатов тербия(III) Tb[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub>.



Было показано, что данный комплекс обратимо сорбируется из раствора в хлороформе на поверхности НОА и необратимо сорбируется на поверхности НОА, предварительно модифицированного триметилхорсиланом и отожженного при температурах 500-1100 °С (НОАм). Полученные материалы охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения.

Были изучены сенсорные свойства композитов Tb[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub> с НОА и НОАм при взаимодействии с парами аммиака и йода. Показано, что комплекс на модифицированной поверхности НОАм склонен к окислению, а на поверхности НОА – более склонен к восстановлению. Данное наблюдение может оказаться важным для дальнейшего создания сенсорных материалов на основе НОА, модифицированных редокс-активными фталоцианинами.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 1.8П.

# ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.Л. Марголин<sup>1</sup>, Т.В Монахова<sup>1</sup>, А.А. Попов<sup>1</sup>, П.М Недорезова<sup>2</sup>,  
А.Н. Клямкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им.

Н.М. Эмануэля РАН, Россия, Москва, ул. Косыгина, д.4

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Россия, Москва, ул. Косыгина, д.4.

Модификация полиолефинов введением наноразмерных углеродных наполнителей (нанотрубок, графеновых нанопластин, фуллеренов и т.д.) является перспективным подходом к созданию многофункциональных полимерных материалов с повышенной теплостойкостью, электро- и теплопроводящих, с улучшенными трибологическими и адгезионными характеристиками.

Так, добавки углеродных частиц на 12 порядков повышают электропроводность полимеров. Удельная поверхность частиц растет обратно пропорционально их размеру, и уменьшение размеров частиц наполнителя до нанометров крайне сильно влияет на модификацию полимера.

В данной работе изучены новые наноконкомпозиты на основе изотактического полипропилена (ПП) и фуллеренов C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>, наноразмерного графита, графеновых нанопластин (ГНП), полученные полимеризацией *in situ* в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективной изо-специфической гомогенной каталитической системы на основе анса-цирконоцена  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированного MAO, Этот катализатор характеризуется высокой активностью в процессах полимеризации ПП, обеспечивает получение ПП с высокой молекулярной массой и позволяет получить композиты с содержанием углеродного наполнителя в широком диапазоне составов.

Мы изучали устойчивость к термоокислительной деструкции, как насцентного порошка композита на основе изотактического ПП и графеновых нанопластин, так и пленки полученной из него. Для композитов, полученных на графеновых нанопластинах, обнаружено, что переход от порошка к пленке в 2 раза уменьшает константу скорости гибели пероксильных радикалов ПП, измеренную по затуханию хемиллюминесценции ПП, а также в 2 раза уменьшает период индукции окисления ПП.

Подобного эффекта не наблюдается в композитах ПП с фуллереном и графитом, в которых скорости гибели радикалов и периоды индукции окисления одинаковы как в порошках, так и в пленках.

# СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ПАВ<sup>1</sup>

Морозова А.Н.<sup>1</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>, Градова М.А.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>2</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>

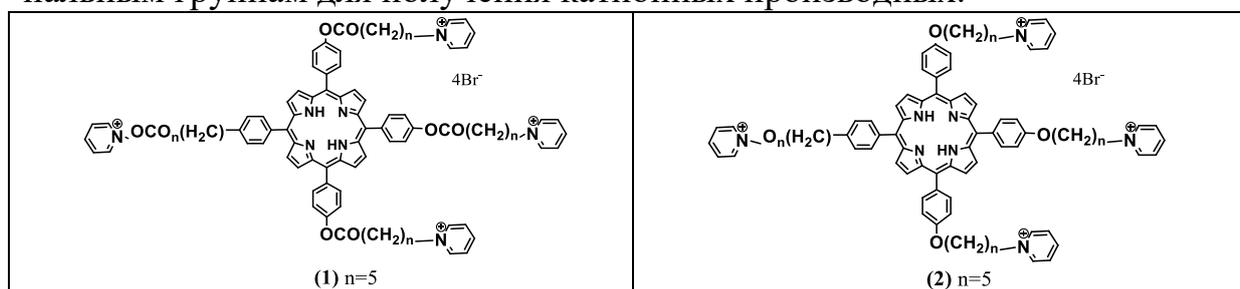
<sup>1</sup> *Московский технологический университет (ИТХТ),*

*Москва, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: zhdanova\_k@mirea.ru*

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

Катионные производные тетрафенилпорфиринов (ТФП) находят применение в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ), датчиков структуры нуклеиновых кислот и динамики их изменения, обладают нуклеазной активностью. Для использования порфиринов в данных областях необходимо изучение агрегационного поведения и влияния среды на процессы агрегации.

Данная работа посвящена синтезу новых катионных производных мезо-арилпорфиринов и изучению их структурообразования в различных средах. Согласно разработанной нами синтетической стратегии, на первом этапе получали бромзамещенные порфирины-предшественники, которые затем подвергали химической модификации по терминальным функциональным группам для получения катионных производных.



Изучение влияния структуры порфирина на его агрегационные свойства проводилось в различных средах: в ацетоне, воде, подкисленной воде, а также в растворах ПАВ. Было показано, что поведение этих веществ в выбранных условиях является схожим: в ацетоне и воде порфирины (1) и (2) при подкислении образуют J-агрегаты. При исследовании поведения порфиринов в подкисленных растворах ПАВ, которые, в свою очередь, являются упрощенной моделью биологических мембран, наблюдали образование J-агрегатов для порфирина (2), в то время как порфирин (1) агрегатов не образовывал. Результаты показали, что при равных условиях, склонность к образованию упорядоченных структур у соединений (1) и (2) различна. Исследования представляют интерес для дальнейшего изучения влияния структуры на свойства полученных соединений.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-00459 мол\_а) и при финансовой поддержке гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-7946.2016.11).

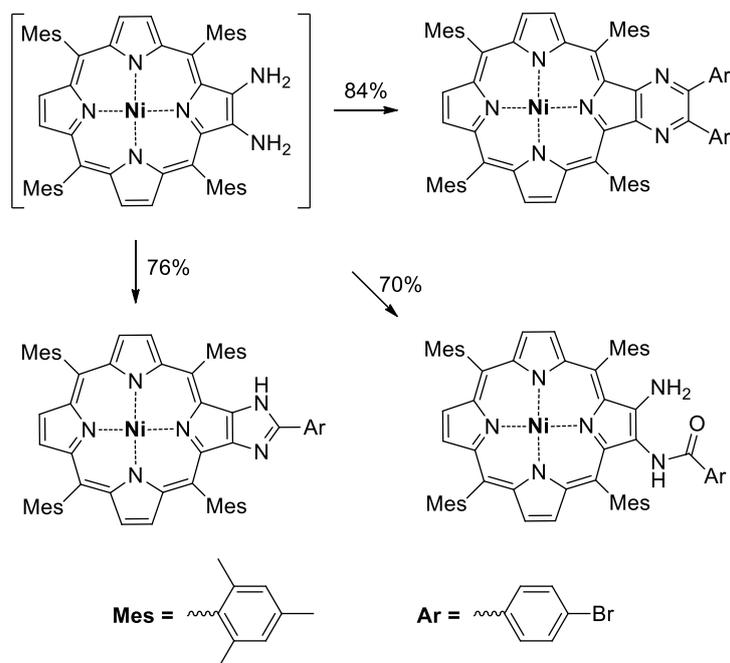
# 2,3-ДИАМИНОПОРФИРИНЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>

А.И. Поддубная,<sup>1,2</sup> К.П.Бирин,<sup>2</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Миусская пл., 9;*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; E-mail: kirill.birin@gmail.com*

Порфирины с расширенной ароматической системой привлекают интерес исследователей за счет уникальных фотофизических и электрохимических свойств. Для получения таких соединений актуальной задачей является разработка методов пост-модификации порфиринов, что позволяет управлять электронной структурой и симметрией граничных орбиталей получаемых соединений.



В представленной работе нами показано, что при взаимодействии с ароматическими альдегидами 2,3-диаминопорфирины в зависимости от условий реакции могут выступать эффективными предшественниками гетероцикл-аннелированных производных различных типов. В свою очередь, 2,3-диаминопорфирины могут быть получены путем нитрования и последующего  $\alpha$ -аминирования металлокомплексов доступных тетраарилпорфиринов. Изученные трансформации позволяют получать замещенные имидазо- и пиазин-аннелированные производные, в том числе содержащие дополнительные периферические функциональные фрагменты.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6536.2016.3).

# МЕЗО-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВИЛЬСМЕЙЕРА-ХААКА<sup>1</sup>

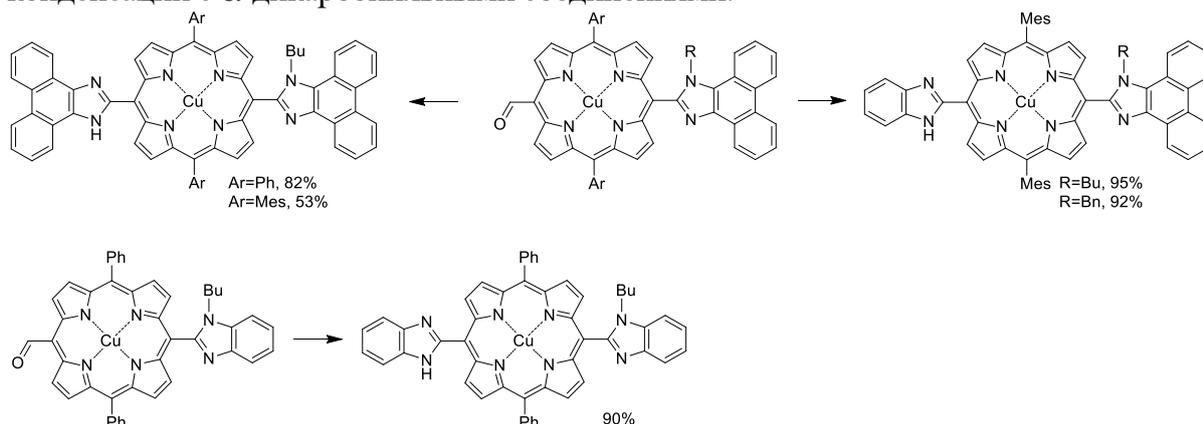
А.Д. Пупкова,<sup>1,2</sup> К.П. Бирин,<sup>2</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9;

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; E-mail: kirill.birin@gmail.com

Разработка методов пост-функционализации порфиринов является актуальной задачей, т.к. эти подходы позволяют направленно получать полизамещенные производные заданного строения. Одним из достоинств этих подходов является возможность направленного синтеза порфиринов пониженной симметрии, получение которых путем статистического синтеза приводит к низким выходам целевых соединений и сложности их очистки.

Ранее нами было показано, что мезо-формилпорфирины могут быть успешно трансформированы в соответствующие мезо-имидазоллил-производные несмотря на пониженную реакционную способность карбонильной группы [1]. В представленной работе нами разработаны подходы для дальнейшего введения функциональных групп в мезо-положение порфиринов путем их формилирования и последующей конденсации с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями.



Показано, что формилирование мезо-моно-имидазоллилпорфиринов приводит к целевым мезо-формил-производным с низкими выходами. В то же время предварительное алкилирование NH-фрагмента позволяет повысить выходы целевых формил-производных. Дальнейшая конденсация полученных 5-имидазоллил-15-формилпорфиринов приводит к 5,15-диимидазоллилпорфиринам и позволяет получать соединения несимметричного строения. Обнаружено, что выход получаемых производных не зависит от природы защитной группы на имидазольном фрагменте, однако стерическое влияние заместителей в 10,20-положениях макрокольца приводит к снижению выхода реакции конденсации.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6536.2016.3).

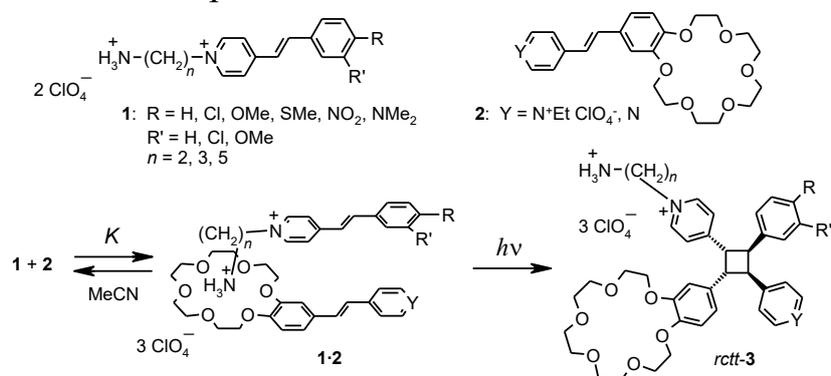
1. К.Р. Birin et al. *RSC Advances*, 2015, 5, 67242-67246.

# САМОСБОРКА, СТРУКТУРА И КРОСС-[2+2]- ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ПСЕВДОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ<sup>1</sup>

С.К. Сазонов<sup>1</sup>, Е.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, Т.П. Мартыянов<sup>1,2</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>,  
Л.Г. Кузьмина<sup>3</sup>, И.Р. Евсеенко<sup>1,2</sup>, И.Г. Стрельников<sup>1,2</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, ул. Новаторов, 7А-1; ssazon@photonics.ru  
<sup>2</sup>ИПХФ РАН, <sup>3</sup>ИОНХ РАН,

Синтезированы новые стироловые красители **1** с *N*-аммониоалкильным заместителем в пиридиновом остатке и с различными заместителями в бензольном цикле [1, 2]. Фотохимические свойства красителей **1** и 18-краун-6-содержащего стирилпиридина **2** изучены методами электронной спектроскопии. В растворе MeCN эти соединения легко подвергаются обратимой *E-Z*-фотоизомеризации и слабо флуоресцируют. Было обнаружено, что краун-эфирный фрагмент **2** связывается с аммонийной группой соединения **1**, в результате образуется псевдодимерный комплекс **1·2** с расположением двух стироловых хромофоров один над другим по типу “голова-к-хвосту” благодаря π-π-взаимодействиям. Константы устойчивости комплексов **1·2** были измерены с помощью спектрофотометрического и ЯМР <sup>1</sup>H-титрований.



При облучении видимым светом комплексов **1·2** протекает стереоспецифическая реакция кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием единственного *rctt*-изомера несимметричного производного циклобутана **3** с квантовыми выходами до 0.016. Строение красителей **1**, комплексов **1·2** и циклобутанов **3** изучено методом РСА. Такие супрамолекулярные системы могут быть использованы для оптической записи и хранения информации.

[1] Е.Н. Ушаков, А.И. Ведерников, С.К. Сазонов, Л.Г. Кузьмина, М.В. Алфимов, Дж.А.К. Ховард, С.П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, № 3, 562–572.

[2] S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, S.K. Sazonov, L.G. Kuz'mina, N.A. Lobova, Y.A. Strelenko, J.A.K. Howard, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7542-7556.

<sup>1</sup> Работа поддержана РФФ (проект 14-13-00076) и программой ОХНМ РАН.

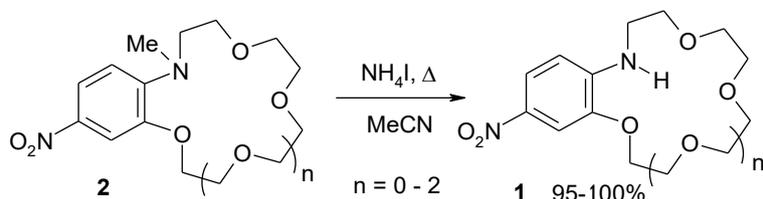
# НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ, АММОНИЯ И АНИОНАМИ ФТОРА<sup>1</sup>

С.К. Сазонов<sup>1</sup>, С.Н. Дмитриева<sup>1</sup>, Н.А. Курчавов<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>,  
Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

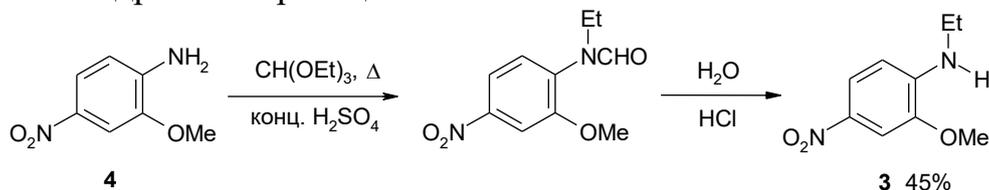
<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, ул. Новаторов, 7А-1; E-mail: sazonov@photonics.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Ленинский просп., 31

Разработан метод синтеза новых нитробензоазакраун-эфиров **1** реакцией *N*-деметилирования нитропроизводных *N*-метилбензоазакраун-эфиров **2** под действием иодида аммония при нагревании в MeCN.



Получен модельный *N*-этил-2-метокси-4-нитроанилин **3** взаимодействием 2-метокси-4-нитроанилина **4** с триэтилортоформиатом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, с последующим кислотным гидролизом реакционной смеси.



Изучена пространственная структура полученных соединений методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Найдена практически плоская геометрия атома азота макроцикла, в котором протоны NH-групп ориентированы строго внутрь макроцикла.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования исследованы комплексообразующие свойства нитробензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных металлов, ионам аммония и анионам фтора в MeCN-*d*<sub>3</sub>. Установлено, что нитробензоазакраун-эфиры **1** в качестве комплексообразователей на указанные катионы существенно уступают *N*-алкильным производным, но способны образовывать комплексы с анионами фтора.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00267).

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

S.A. Tkachuk<sup>1</sup>, V.B. Kvartalov<sup>2</sup>, A.M. Antipin<sup>2</sup>, N.M. Kolyadina<sup>1</sup>

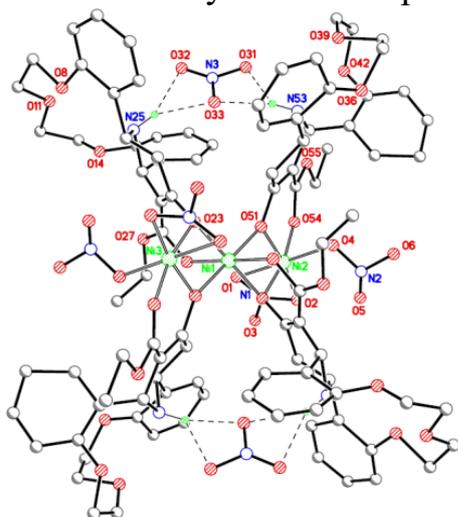
<sup>1</sup> RUDN University, 117198, Moscow, Miklukho-Maklaya str. 6

<sup>2</sup> National Research Center Kurchatov Institute, 123182, Moscow 1, Akademika Kurchatova pl. e-mail: kvartalov@gmail.com

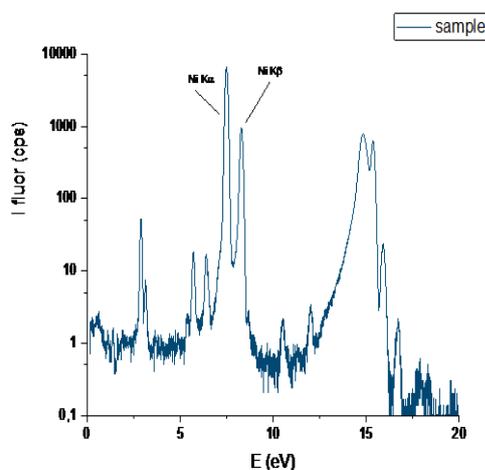
In continuation of our works devoted complexation dibenzoaza-14-crown-4 ether with salts of d-metals [1,2] new complex compounds were obtained based on unsubstituted azacrown-ester and its carboethoxy-substituted analogue, the structure of which was reported earlier with metals Co (II), Cu (II), Fe (III), Ni (II).

Complex compounds were isolated in the polycrystalline state, they are powders of different colors, and the coordination compound with carboethoxy-substituted azacrown ether is isolated as a single crystal and has the composition:  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]_2\text{NO}_3$ .

The substances were identified by elemental analysis (EuroEA Elemental Analyzer), infrared spectroscopy (FT 801), and AES data (Cary 50). The presence of the metal atoms in the complex compound was confirmed by X-ray fluorescence analysis. The structures of the organic ligand containing carboethoxy subunit and the nickel complex compound were solved using the data of the X-ray diffraction pattern.



Pic 1. Crystal structure model of complex compound of Ni(II) cation with carboethoxy-azacrown ether.



Pic 2. Fluorescence spectra in a logarithmic scale

### Литература:

1. Kolyadina N.M., Sokol V.I., Kvartalov V.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 671.

2. Sokol V.I., Kvartalov V.B., Kolyadina N.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1094.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС $FeCl_3$ -ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИНАРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ<sup>1</sup>

М.Р. Фаустова<sup>1</sup>, М.Д. Моллаев<sup>2</sup>, М.Б. Сокол<sup>2</sup>, О.А. Жунина<sup>3</sup>, Е.Д. Никольская<sup>1</sup>, Н.Г. Яббаров<sup>3</sup>, А.В. Лобанов<sup>4</sup>, Е.С. Северин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения», 113149, Москва, Симферопольский б-р, 8, E-mail: e.severin@mail.ru

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86, E-mail: phaustova112@yandex.ru

<sup>3</sup>АНО «Институт молекулярной диагностики», 117149, Москва, Симферопольский б-р, 8, E-mail: olga\_yarova@bk.ru

<sup>4</sup>Медицинский радиологический научный центр им. А.Ф. Цыба, 249036, Обнинск, Калужская обл., ул. Королева, 4, E-mail: marvint@inbox.ru

<sup>5</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: avlobanov@mail.ru

Ограниченная растворимость  $Fe^{III}Cl_3$ -тетрафенилпорфирина ( $FeCl_3TPP$ ) лимитирует его применение в бинарной каталитической терапии. Поэтому были созданы формы с  $FeCl_3TPP$  на основе сополимера молочной и гликолевой кислот. Субмикронные частицы были получены методом одинарного эмульгирования. В процессе разработки были исследованы такие параметры как тип гомогенизации, тип криопротектора, концентрация поверхностно-активного вещества, тип полимера, а также соотношения лекарственное вещество/полимер и органическая/водная фазы. Полимерные частицы с наилучшими физико-химическими параметрами имели размер 192 нм, дзета-потенциал -12.5 мВ и общее содержание  $FeCl_3TPP$  7.9%. Морфология субмикронных частиц была исследована методом атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Также была исследована цитотоксическая активность полимерной формы  $FeCl_3TPP$  в комбинации с аскорбиновой кислотой (АК) в отношении клеток линий MCF7, MG63 и HeLa. Установлено, что данная комбинация проявляет противоопухолевые свойства в отношении указанных линий клеток, вследствие взаимодействия  $FeCl_3TPP$  и АК, что приводило к образованию активных форм кислорода, при этом свободная субстанция в данном диапазоне концентраций не оказывала влияния на жизнеспособность клеток. В качестве контроля исследуемая клеточная линия MCF7 была обработана 3-амино-1,2,4-триазолом, ингибитором каталазы, что повысило цитотоксическую активность пары  $FeCl_3TPP$ +АА в отношении линии клеток MCF7.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-04-01009).

# СИНТЕЗ И ФОТОАКТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРФИРИНОВ В УСЛОВИЯХ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ АМФИФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ<sup>1</sup>

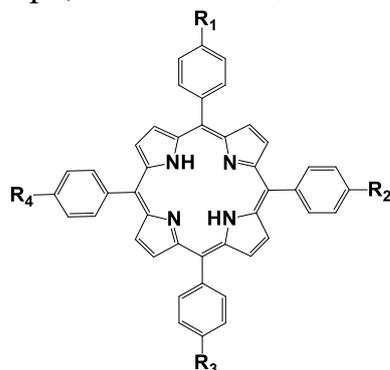
Черепанова К.С.<sup>1</sup>, Акишина А.К.<sup>1</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>,  
Соловьева А.Б.<sup>2</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский технологический университет (ИТХТ),  
Москва, 119571, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: zhdanova\_k@mirea.ru*

<sup>2</sup> *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул.  
Косыгина, 4.*

Синтетические порфирины находят применение в качестве сенсоров, катализаторов, диагностических и терапевтических препаратов для фотодинамической терапии рака (ФДТ). Известно, что ФС с амфифильной структурой легче встраиваются в мембранные структуры и более активны в клетках.

В данной работе были разработаны методы синтеза амфифильных несимметричных мезо-арилпорфиринов, содержащих ряд функциональных групп (гидрокси-, amino-, карбокси-, ПЭГ-, пиридил-). Были изучены 3 подхода к синтезу порфиринов: метод Линдсея, модифицированный метод Адлера, синтез в водно-мицеллярной среде.



$R_1=R_2=R_3=O(CH_2)_nCOOMe$  ( $n=5, 10$ ),  $R_4=OC_{14}H_{29}$   
 $R_1=OC_{14}H_{29}$ ,  $R_2=R_3=R_4=OH$   
 $R_1=O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ,  $R_2=R_3=R_4=OH$   
 $R_1=NH_2$ ,  $R_2=R_3=R_4=OC_{14}H_{29}$

Было показано, что наиболее эффективным для синтеза amino- и пиридилсодержащих порфиринов является модифицированный метод Адлера, для гидроксилсодержащих порфиринов – синтез в водно-мицеллярной среде, а для получения карбоксилсодержащих – метод Линдсея.

Была изучена фотокаталитическая активность полученных соединений, солюбилизованных плуроником F127, в реакции окисления триптофана в воде. Было показано, что модификация ТФП остатками ПЭГ приводит к повышению фотокаталитической активности порфирина. Наибольшей активностью в реакции фотоокисления триптофана обладало соединение с одной группой триэтиленгликоля и тремя гидроксильными остатками.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-00459 мол\_а) и при финансовой поддержке гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-7946.2016.11).

# НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ПРОТИВОРЕВМАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ И БИОПОЛИМЕРАМИ<sup>1</sup>

Е.С. Чибунова, М.А. Брусникина, Т.В. Волкова, Р.С. Кумеев, И.В.  
Терехова

*Институт химии раствора им. Г.А. Крестова Российской академия наук,  
Иваново, Академическая ул., 1; E-mail: katerina.chibunova@yandex.ru*

Метотрексат и сульфасалазин – лекарственные препараты, широко используемые для лечения ревматических заболеваний. Трудности применения этих лекарств заключаются в их плохой растворимости в воде, коротком периоде полураспада, низкой устойчивости в биологических средах и, как следствие, пониженной биодоступности. Для достижения терапевтического эффекта требуется высокая дозировка и частое введение препарата, что приводит к серьезным побочным эффектам. Эти недостатки могут быть частично преодолены путем создания улучшенных лекарственных композиций метотрексата и сульфасалазина на основе супрамолекулярных комплексов с циклодекстринами и биополимерами. Поэтому, цель данной работы заключалась в выявлении возможности использования циклодекстринов и биополимеров для улучшения физико-химических и фармакологических свойств рассматриваемых противоревматических соединений.

Комплексы метотрексата и сульфасалазина с циклодекстринами ( $\beta$ - и гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрины) и биополимерами (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль и гидроксипропилметилцеллюлоза) в твердом виде были получены методом механоактивации. Процессы растворения комплексов были изучены в буферных растворах, имитирующих среду желудка (рН 1.2) и кишечника (рН 7.4). Установлено, что присутствие в лекарственной композиции циклодекстринов приводит к заметному повышению растворимости и скорости растворения лекарственных соединений. Это связано с образованием достаточно устойчивых комплексов включения циклодекстринов с метотрексатом и сульфасалазином. Напротив, гидроксипропилметилцеллюлоза вызывает противоположный эффект. Взаимодействия циклодекстринов и полимеров с исследуемыми лекарственными веществами в растворе и твердой фазе охарактеризованы с привлечением физико-химических методов анализа.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-43-03017-р-центр-а).

# INVESTIGATION OF GUESTS BINDING ON THE SURFACE OF GOLD COLLOIDS MODIFIED BY AMIDOAMINO-CALIX[4]RESORCINARENES IN AN AQUEOUS SOLUTION.<sup>1</sup>

Ya.V. Shalaeva<sup>1,2</sup>, Ju. E. Morozova<sup>1,2</sup>, A. M. Ermakova<sup>2</sup>, V.V. Syakaev<sup>1</sup>, I.R. Nizameev<sup>1</sup>, M.K. Kadirov<sup>1</sup>, E.Kh. Kazakova<sup>1</sup>, A.I. Konovalov<sup>1</sup>

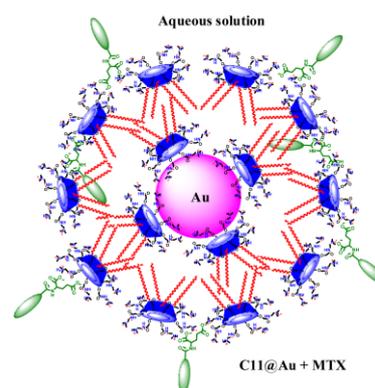
<sup>1</sup>*A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Science, Arbuzov str. 8, 420088 Kazan, Russian Federation; E-mail: yana.shalaeva@gmail.com*

<sup>2</sup>*Kazan Federal University, Kremlevskaya st. 18, 420008 Kazan, Russian Federation*

Gold nanoparticles (**AuNPs**) possess a unique combination of electronic, magnetic and optical properties due to a number of features which are caused by their size and internal structure. The strong resonance absorption and scattering of light by **AuNPs** allows studying their behavior both «in vitro» and «in vivo», opening the possibility of their application in the field of therapeutic diagnosis, biomarkering etc.

To provide the receptor properties to the **AuNPs** the supramolecular macrocyclic compounds, which are able to modify the nanoparticles surface, are used. The calixarenes due to their structure have a great opportunity (CH- $\pi$ ,  $\pi$  -  $\pi$ , cation -  $\pi$ , Coulomb, dipole-dipole, hydrophobic interactions, H-bonds, etc.) for the binding of the biologically active substrates, that is the potential use in the targeted drug delivery.

Recently, by one-step synthesis we first obtained the gold colloids **C5@Au** and **C11@Au** using amidoaminocalix[4]resorcinarenes **C5** and **C11** both as reducing and stabilizing agents in an aqueous solution.<sup>1</sup> At the present work, we first investigated the binding ability of amidoamino calix[4]resorcinarenes with pentyl (**C5**) and undecyl (**C11**) substituents on the lower rim and colloidal AuNPs modified with **C5** and **C11** macrocycles towards non-steroidal anti-inflammatory drug - naproxen (**Nap**) and antitumor drugs – methotrexate (**MTX**) and etoposide (**ETP**) in an aqueous solution using various NMR techniques, UV-visible spectrophotometry, DLS, TEM and fluorimetry.



<sup>1</sup> *Financial support was provided by the President of Russian Federation grant for the governmental support of young Russian scientists MK – 5934.2016.3.*

<sup>1</sup> Ya. V. Shalaeva, Ju. E. Morozova, A. M. Ermakova, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, E. Kh. Kazakova, A. I. Konovalov, *Colloids and Surfaces A*, **2017**, published online.

# ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИНЕЙНЫХ И СШИТЫХ АКРИЛОВЫХ АДГЕЗИВОВ<sup>1</sup>

А.В. Шапагин<sup>1</sup>, М.В. Миронова<sup>2</sup>, Е.П. Ануфриенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>2</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail: shapagin@mail.ru

Акриловые сополимеры широко используются в качестве адгезивов. Поэтому актуальна задача изучения их липкости, адгезионных и когезионных свойств, а также влияния на них молекулярно-массовых характеристик и плотности пространственной сетки химических связей. Традиционно реологическое и вязкоупругое поведение системы изучают методом ротационной вискозиметрии. В нашей работе мы изучили реологические свойства акрилатов при помощи деформационно-прочностных исследований адгезива на сдвиг. Целью работы было установление корреляции между реологическими и физико-механическими свойствами, что позволит при помощи деформационно-прочностных исследований проводить изучение как адгезионных, так и реологических характеристик акриловых адгезивов. Физико-механические свойства исследовали на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия) при скоростях сдвига 0,2÷1 мм/мин. В качестве субстратов, между которыми располагали адгезив, использовали пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм. Реологию исследовали на ротационном вискозиметре RheoStress 600 ("ThermoНААКЕ", Германия). В качестве измерительной ячейки применяли рабочий узел конус-плоскость (диаметр конуса 20 мм, угол конусности 1°). Измерение сдвиговой вязкости системы вели в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне 0,01 – 100 с<sup>-1</sup>. Динамические испытания образца вели в диапазоне частот 0,06 – 600 с<sup>-1</sup> при постоянной амплитуде деформации 0,1%, что обеспечивало деформацию образцов в пределах диапазона линейной вязкоупругости. Объект исследования полибутилакрилат различных молекулярных масс (T<sub>g</sub> -40÷-10 °С). Формирование химической сетки осуществляли при 160 °С или в результате УФ-облучения при введении перекиси бензоила. Получены деформационно-прочностные зависимости, рассчитаны модули упругости и пределы текучести при сдвиге. По характеру кривых установлено наличие сформировавшейся в процессе сшивки трехмерной сетки химических связей. Полученные значения модуля упругости на сдвиг сопоставлены с динамическими модулями, определенными методом ротационной вискозиметрии в режиме осциляции. Установлена корреляция физико-механических и реологических характеристик.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №17-03-00197 А)

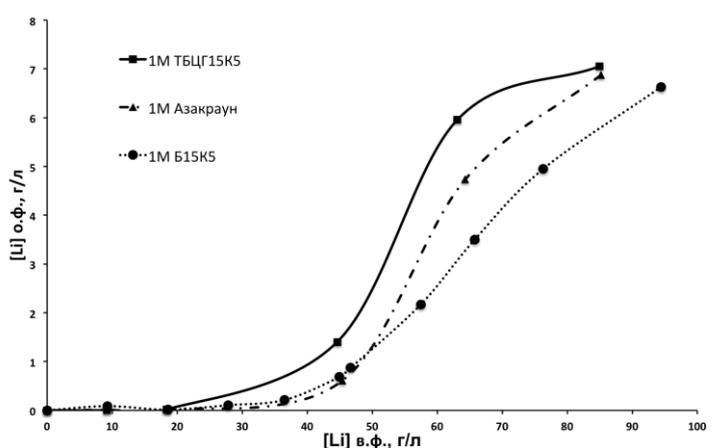
# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛИТИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ<sup>1</sup>

Н.А. Шокурова, С.В. Демин, Л.И. Демина, В. Е. Баулин, В.И. Жилов,  
А.Ю. Цивадзе

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
e-mail: zhilov@igic.ras.ru

Поскольку литий находит широкое применение в различных отраслях промышленности большой интерес для разработки технологий (в частности экстракционных) представляют исследования его соединений с макроциклическими полиэфирами. Известно, что литий образует достаточно устойчивые комплексы с краун-эфирами<sup>1</sup>, поэтому поиск новых экстрагентов с более высокими экстракционными характеристиками, по сравнению с Б15К5<sup>2</sup>, является актуальной задачей в радиохимии.

Так, нами были изучены новые экстракционные системы с целью выявления влияния таких факторов, как размер краун-эфирного кольца и тип заместителя в боковой цепи и в макроцикле на экстракционные характеристики. Исследованы системы хлороформ-вода, краун-эфиры – 4-трет-бутилциклогексано-15-краун-5, N-бензилаза-12-краун-4, соль лития – хлорид.



Выявлено, что в области высоких концентраций хлорида лития в водной фазе (от 50 г/л по литию) исследованные краун-эфиры являются более эффективными экстрагентами по сравнению с Б15К5. Холостая экстракция хлорида лития (без экстрагента) в системе вода – хлороформ низкая и содержание металла в органической фазе составляет около 350 мг/л при концентрациях соли в водной фазе, близких к насыщению<sup>2</sup>.

1. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М., 1991.
2. Демин С.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. Журн. неорг. хим. 2015, Т.60, №5, С. 705.

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286)

## АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРФИРИНОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИФТОРЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

М.А. Градова<sup>1</sup>, О.В. Градов<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>1</sup>, В.В. Кочервинский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

<sup>2</sup>ИНЭПХФ РАН, Москва, Ленинский проспект, 38, корп. 2

<sup>3</sup>Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Воронцово поле, 10;  
E-mail: kochval@mail.ru

Получение стабильных полимерных пленок с иммобилизованными тетрапиррольными соединениями представляет большой интерес при создании новых материалов для различных сенсоров, оптоэлектронных преобразователей и элементов фотовольтаических устройств. Ранее нами было исследовано влияние экстралигандов на агрегационное поведение металлокомплексов тетрафенилпорфирина (TPP) в пленках фторопластов. В данной работе сопоставлено агрегационное поведение и фотофизические свойства TPP и ряда его производных в матрице кристаллизующегося сополимера дифторэтилена и гексафторпропилена (93/7), обладающего сегнетоэлектрическими свойствами. Формирование пленок полимера с иммобилизованными порфиринами осуществлялось из общего растворителя (ацетона) при медленном удалении последнего. При этом молекулы допанта распределялись в пределах аморфной фазы, находящейся в жидкоподобном состоянии, вследствие чего наблюдалось изменение агрегационного состояния хромофоров в пленке со временем. В случае свободного TPP отмечается существенное изменение электрофизических свойств полимерной матрицы, предположительно, связанное со взаимодействием между протонами пиррольных атомов азота в ядре макроцикла и электроноакцепторными атомами фтора в полимерной цепи. Данный эффект сопровождается изменением формы спектров поглощения ( $\lambda_B = 440$  нм,  $\lambda_Q = 650$ ), указывающим на изменение типа симметрии хромофора с  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ , а также значительным снижением экстинкции и тушением флуоресценции ( $\lambda_{em} = 680$  нм), свидетельствующими об ассоциированном состоянии молекул TPP в объеме аморфной фазы. Аналогичные изменения наблюдались нами в пленках, содержащих 5,10,15,20-тетрагидроксифенилпорфирин (THPP), в то время как для металлокомплексов TPP (ZnTPP и SnCl<sub>2</sub>TPP) со связанными с центральным атомом металла кислотно-основными центрами макроцикла подобных эффектов не наблюдалось. При этом присутствие экстралигандов препятствовало агрегации SnCl<sub>2</sub>TPP.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-32-00914, № 15-03-03591).

## ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА И ПОЛОЖЕНИЯ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП НА АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ<sup>1</sup>

М.А. Градова<sup>1</sup>, К.А. Жданова<sup>2</sup>, Н.А. Брагина<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

<sup>2</sup>Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, проспект Вернадского, 78; E-mail: n.bragina@mail.ru

Направленный синтез амфифильных порфиринов заданной структуры позволяет создавать новые соединения, сочетающие в себе преимущества классических тетрапиррольных хромофоров и способность к встраиванию в липидные мембраны. Мицеллярные системы, с одной стороны, способны выполнять роль наноконтейнеров для направленной доставки гидрофобных фотосенсибилизаторов, а, с другой стороны, сами являются простейшими моделями мембранных биологических структур. В связи с этим актуальной задачей является исследование взаимодействия амфифильных порфиринов с водными растворами ПАВ и, в частности, агрегационного состояния хромофоров в мицеллярных системах, определяющего их фотофизические свойства и фотодинамическую активность в водных средах.

Для установления влияния числа и положения алкильных заместителей на агрегационное состояние и кислотно-основные свойства амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов, а также на область их локализации в мицеллярных системах, был синтезирован набор производных 5,10,15,20-тетрагидроксифенилпорфирина (ТНРР), содержащих один, два или три тетрадецильных фрагмента на периферии макроцикла [1].

По мере возрастания числа алкильных заместителей наблюдается рост полуширины полосы Core ( $\lambda_{\max} = 424 \pm 2$  нм) с 16-18 до 38-40 нм, что свидетельствует об ассоциированном состоянии ди- и тризамещенных порфиринов. Плавное уменьшение  $pK_{\text{app}}$  от 2.5 до 1.5 по мере роста числа алкокси-групп свидетельствует о более глубокой локализации гидрофобных производных в мицеллах неионогенных ПАВ (ТХ-100). При сравнении двух изомерных дизамещенных производных с 5,10- и 5,15-тетрадецилокси-группами, последний проявляет большую склонность к агрегации в мицеллярных системах, в том числе с образованием агрегатов J-типа, в то время как у первого преобладает мономерная солюбилизированная форма.

1. Zhdanova K.A., Cherepanova K.S., Bragina N.A., Mironov A.F. *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol.9(2). – P. 169-174.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00459, № 15-03-03591).

# ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА ХЛОРИНА $E_6$ С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ<sup>1</sup>

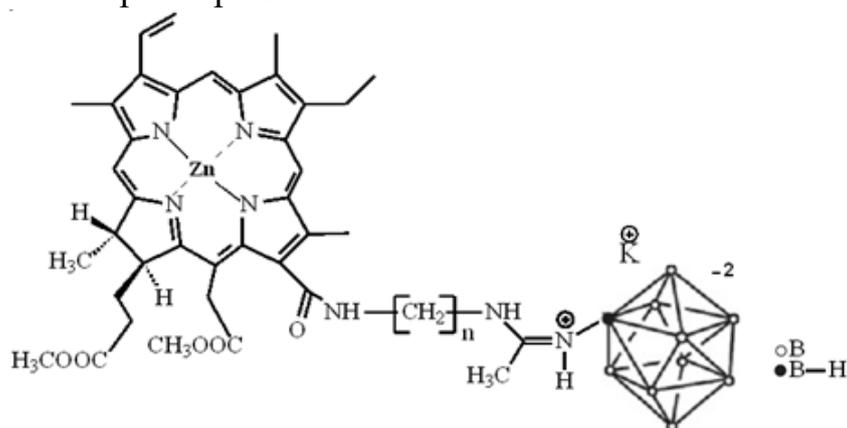
О.И. Гущина<sup>1</sup>, Е.А. Ларкина<sup>1</sup>, А.Ф. Миронов<sup>1</sup>,  
И.В. Клименко<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, просп. Вернадского, 86; E-mail: ms.gushchina@inbox.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

Супрамолекулярная химия тетрапирролов позволяет получать конъюгаты полифункционального назначения. В настоящей работе предложен синтез конъюгатов цинковых комплексов аминоксидных производных хлорина  $e_6$  с клозо-декаборатным анионом. Структура полученных соединений подтверждена методами электронной, ИК-, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.



В электронных спектрах наблюдаются интенсивные пики при 414-416 нм (полоса Soret) и 637-640 нм (Q-полоса). Таким образом, по сравнению со свободным основанием конъюгированного хлорина  $e_6$  введение иона  $Zn^{2+}$  приводит к батохромному сдвигу полосы Soret и гипсохромному смещению Q-полосы. Синтезированные конъюгаты обладают флуоресценцией с максимумом в области 648-650 нм с квантовым выходом  $\sim 3$  раза ниже, чем у свободного основания конъюгированного хлорина  $e_6$ , однако сенсбилизируют генерацию <sup>1</sup>O<sub>2</sub> с более высоким квантовым выходом 0.60-0.67. Новые конъюгаты могут найти применение в фотодинамической и <sup>10</sup>B-нейтронозахватной терапии, а также для флуоресцентной диагностики патологий.

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ № 16-33-00856-мол а и грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-7946.2016.11.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

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

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Институт молекулярной нанофотоники, Казахстан, Караганда, улица Университетская 28; E-mail: rumiya\_j@mail.ru*

Восстановленный оксид графена (rGO) во многих исследованиях рассматривается как перспективный материал для использования в качестве фотоэлектродов в солнечной энергетике и в области конструирования датчиков [1]. Для этих целей данный материал, в основном, получают термическим или химическим восстановлением тонких слоев оксида графена [2,3].

В данной работе получены пленки восстановленного оксида графена методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и исследована структура полученных пленок.

Монослои формировали на поверхности раздела фаз вода-воздух методом растекания дисперсии rGO в хлороформе в ванне Ленгмюра-Блоджетт (KSV NIMA Medium). Перенос монослоев на твердые подложки осуществляли методом вертикального лифта по методу Ленгмюра-Блоджетт по Z-типу при различных значениях поверхностного давления: 10; 20 и 35 мН/м. На подложки переносили по одному монослою. Для всех примененных давлений коэффициент переноса монослоя rGO на различные поверхности превышал 1, что может свидетельствовать о формировании многослойных структур.

Структура полученных пленок исследовалась методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии.

Исследования показали, что полученные нами пленки имеют структуру совершенно отличную от морфологии поверхности пленок rGO, полученных восстановлением ЛБ слоев оксида графена. В полученных нами слоях rGO образует равномерные островковые пленки с четко различимыми кластерами, характерные «чешуйки» не обнаруживаются. С возрастанием давления переноса плотность кластеров и их размеры увеличиваются. Данные рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показывают многослойную структуру кластеров.

1. Tahir A.A. etc. 2016 *Chem. Rec* **16** 1591
2. Sutar D.S. etc. 2012 *Thin Solid Films* **520** 5991
3. Li X. etc. 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 538

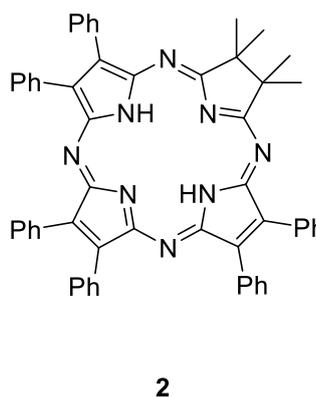
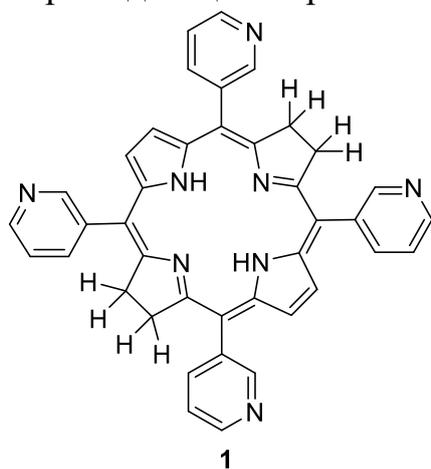
# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕЗО-ТЕТРА(3-ПИРИДИЛ)БАКТЕРИОХЛОРИНА И 2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-7,8,12,13,17,18-ГЕКСАФЕНИЛТЕТРААЗАХЛОРИНА

С.В. Дудкин<sup>1</sup>, М.А. Градова<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

Хлорины и бактериохлорины синтетического ряда представляют интерес благодаря наличию интенсивных полос поглощения в красной и ближней ИК-области спектра, высокой стабильности и возможности модификации макроцикла и периферических заместителей. Супрамолекулярная химия позволяет солюбилизовать данные тетрапирролы в воде, контролируя их агрегационное поведение. В настоящей работе определены агрегационные и спектральные свойства различных супрамолекулярных комплексов (СК) на основе мезо-тетра(3-пиридил)бактериохлорина (**1**) и 2,2,3,3-тетраметил-7,8,12,13,17,18-гексафенилтетраазахлорина (**2**). Для получения СК использовали поли-*N*-винилпирролидон, полиэтиленгликоль и мицеллярные системы, образованные *n*-додецилсульфатом натрия, Тритоном X-100 и бромидом цетилтриметиламмония.



Соединение **1** в составе всех рассмотренных СК представлено мономолекулярной формой с Q-полосой при 725-735 нм и нефлуоресцирующими агрегатами, поглощающими при 670-680 нм, тогда как соединение **2** во всех СК стабилизируется исключительно в мономолекулярной форме с Q-полосой в диапазоне 740-760 нм. Мономолекулярные формы соединений **1** и **2** сохраняют флуоресценцию во всех СК, для которой характерен крайне малый стоксов сдвиг.

# СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОКЛАТРОХЕЛАТОВ<sup>1</sup>

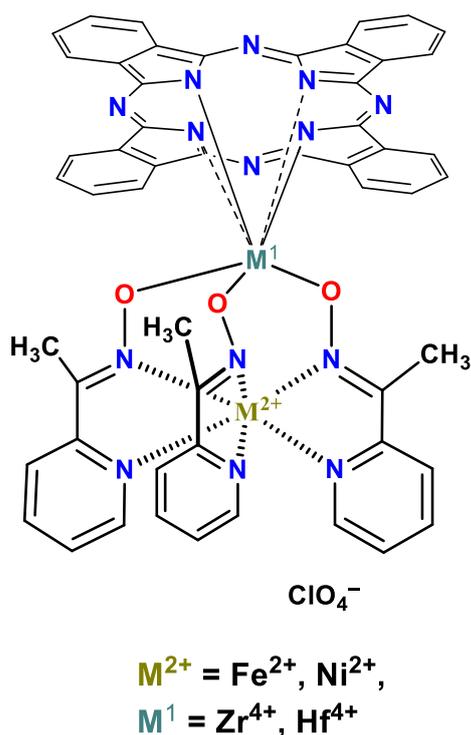
С.В. Дудкин<sup>1</sup>, М.А. Градова<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>2</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект, 31

Молекулярный дизайн гибридных систем представляется перспективным направлением современной координационной химии, поскольку такие структуры на основе металлокомплексов различных типов во многих случаях не только являются суперпозицией характеристик их относительно независимых фрагментов, но и зачастую проявляют новые физико-химические свойства, включая спектральные. В настоящей работе были определены спектрально-флуоресцентные параметры новых гибридных структур на основе триподных гексадентатных комплексов железа и никеля(II) и фталоцианинатов циркония и гафния(IV).



Общий вид электронных спектров поглощения (ЭСП) всех изученных комплексов этого типа близок к таковому для их Рс-хромофоров: ( $\lambda_{\text{в}} = 335\text{--}340$  нм;  $\lambda_{\text{Q}} = 686$  нм,  $\Delta\nu_{1/2} = 465$  см<sup>-1</sup>). При этом в ЭСП гибридных биядерных комплексов железа(II) наблюдаются широкие асимметричные полосы в области 530 нм, отнесенные к полосам переноса заряда (MLCT) металл – лиганд  $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$ . Вид этой полосы для сурьма-сшитых предшественников отличается от таковой для их Рс-содержащего производного, что свидетельствует об изменениях в электронной и пространственной структуре в результате переметаллирования.

Присутствие метал(II)-содержащего триподного фрагмента практически не оказывает влияния на полосы поглощения, характерные для Рс, однако приводит к тушению их флуоресценции.

Присутствие метал(II)-содержащего триподного фрагмента практически не оказывает влияния на полосы поглощения, характерные для Рс, однако приводит к тушению их флуоресценции.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00368).

# ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИАЗАПОРФИРИНАТА ЦИНКА<sup>1</sup>

М.А. Градова<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1</sup>, А.Н. Киселев<sup>2</sup>, С.А. Сырбу<sup>2</sup>

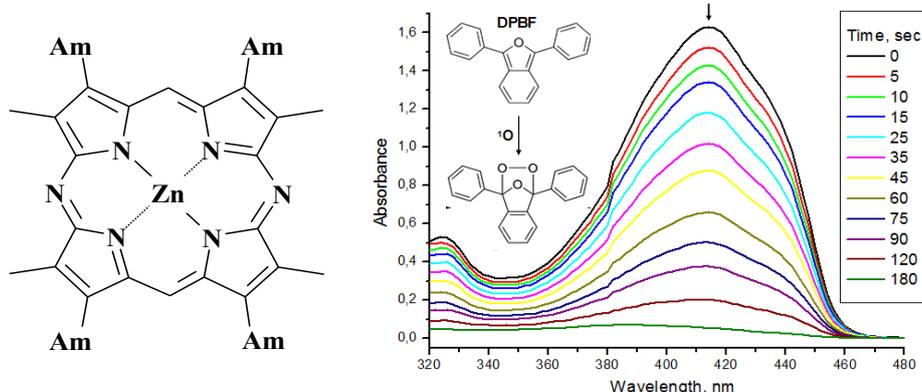
<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Шереметьевский проспект, 7; E-mail: scatol@yandex.ru

Диазапорфирины (DAP) представляют собой относительно новый и перспективный класс тетрапиррольных соединений, сочетающих в себе все преимущества порфиринов и порфиразинов. Благодаря широкой области поглощения в видимом диапазоне спектра, высоким квантовым выходам флуоресценции и относительной фотоустойчивости, данные соединения могут стать эффективными фотосенсибилизаторами для фотовольтаических устройств и фотокаталитических процессов. В связи с этим, актуальной задачей является также исследование фотодинамической активности DAP.

Объектом исследования в данной работе является 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраамил-5,15-диазапорфиринат цинка (ZnDAP), полученный при [2+2]-конденсации соответствующего дипирролилметена с азидом натрия в пиридине и последующим кипячением DAP с ацетатом цинка в дихлорметане. В нейтральной среде ZnDAP характеризуется узкой Q-полосой поглощения ( $\lambda_Q = 590$  нм,  $\Delta\nu_{1/2} = 287$  см<sup>-1</sup>,  $\epsilon \sim 10^4$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), широкой полосой Sore ( $\lambda_B = 376$  нм) и интенсивной флуоресценцией с  $\lambda_{em} = 593$  нм.

Эффективность генерации синглетного кислорода при облучении раствора ZnDAP в ДМФА видимым светом в диапазоне длин волн 500-800 нм оценивалась спектрофотометрическим методом по изменению концентрации 1,3-дифенилизобензофурана (DPBF). В качестве стандарта использовался раствор фталоцианината цинка в ДМФА ( $\Phi_\Delta = 0.55$ ). Полученные данные доказывают высокую эффективность ZnDAP при фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода.



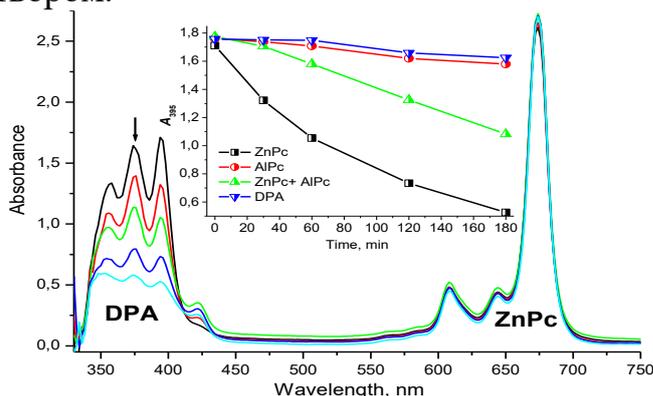
<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 16-13-10453).

# АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЧАСТИЦАХ МОНТМОРИЛЛОНИТА<sup>1</sup>

М.А. Градова, И.И. Осташевская, А.В. Лобанов, В.Б. Иванов  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,  
ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Адсорбционная модификация нанодисперсных природных минералов тетрапиррольными соединениями позволяет получить доступные гетерогенные катализаторы для фотосенсибилизированного окисления ряда субстратов в среде с низкой растворимостью красителей. В данной работе исследовались агрегационное состояние и фотокаталитическая активность фталоцианинатов цинка (ZnPc) и алюминия (AlPc), адсорбированных на поверхности частиц нанодисперсного монтмориллонита, модифицированного катионным ПАВ.

Адсорбированный ZnPc сохраняет мономерную форму и обеспечивает эффективную фотосенсибилизацию при окислении модельного органического субстрата DPA (9,10-дифенилантрацена) в толуоле при освещении видимым светом в диапазоне длин волн 500-800 нм. Данный фотохимический процесс, вероятнее всего, протекает при участии синглетного кислорода. В отличие от ZnPc, AlPc в адсорбционном слое алюмосиликата со временем претерпевает перестройку надмолекулярной организации, приводящую к образованию устойчивых J-агрегатов с участием мостикового ацидолиганда. Последние отличаются существенно смещенной в красную область полосой поглощения с  $\lambda_Q = 810$  нм и тушением флуоресценции. По этой причине фотохимическая активность суспензий монтмориллонита с нанесенным AlPc в толуоле оказалась минимальной и сопоставимой с контрольным раствором.



Таким образом, показана существенная роль аксиального лиганда в процессе ассоциации адсорбированных металлокомплексов фталоцианина и регуляции их фотокаталитической активности на поверхности частиц.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-03591).

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ<sup>1</sup>

В.А. Постников, М.С. Лясникова, А.А. Кулишов

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский пр-т,  
59;*

*E-mail: postva@yandex.ru*

В настоящее время в значительной степени востребованы эффективные методы роста гладких монокристаллических плёнок и пластин органических полупроводников с относительно высокой подвижностью зарядов для разработки устройств органической опто-электроники. Привлекательными с точки зрения простоты и возможности внедрения в производство можно назвать методы роста из растворов. Для получения качественных и крупных монокристаллических плёнок и пластин наиболее интересен метод роста на поверхности раздела жидкость - воздух в условиях непрерывной диффузии осадителя из паровой фазы [1-2]. Данный метод позволяет получать в течение 1-5 суток образцы плоских монокристаллов длиной до 20 мм и толщиной от нескольких сот нанометров до нескольких сот микрон в зависимости от растворимости вещества и особенностей его молекулярного строения. Для кристаллов, выращенных в данных условиях, характерно наличие гладкой верхней грани с шероховатостью значительной доли поверхности на уровне мономолекулярного слоя. С помощью данной методики получены крупные образцы монокристаллических пластин нафталина, антрацена, веществ из групп тиофен-фениленовых олигомеров и олигофенилов и их производных с концевыми заместителями. Впервые для производных тиофен-фениленовых олигомеров и олигофенилов таким образом выращены кристаллы и расшифрована их кристаллическая структура. Выявлена взаимосвязь между кристаллическим строением олигомеров и склонностью к кристаллизации плёнок на границе раздела фаз. Предложен механизм образования и роста кристаллов на межфазной границе жидкость - воздух. Разработана термодинамическая модель образования плоских зародышей кристаллов в данных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Postnikov Valery A. etc. // Crystal Growth & Design. 2014. V. 14. P. 1726.
2. Постников В.А., Чертопалов С.В. // Кристаллография. 2015. Т.60, №4. С. 651.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00931-а).

# LEAF- AND TUBE-LIKE J-AGGREGATES FOR VARIOUS POLYMETHINE DYES

S.I. Pozin\*, V.V. Prokhorov, O.M. Perelygina, E.I. Mal'tsev

*A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS,  
31 Leninsky prospect, Moscow, 119071; E-mail: [sergip74@gmail.com](mailto:sergip74@gmail.com)*

The unusual optical properties of J-aggregates exploited in optoelectronic devices depend on the molecular arrangement at nano- and mesoscales which is still insufficiently characterized despite the more than 70 years of J-aggregate study. In this report we represent some results of our study by means of atomic force (AFM) and optical fluorescence polarization microscopy (FPOM) of the morphology of solution-grown J-aggregates of these four dyes (Fig.1):

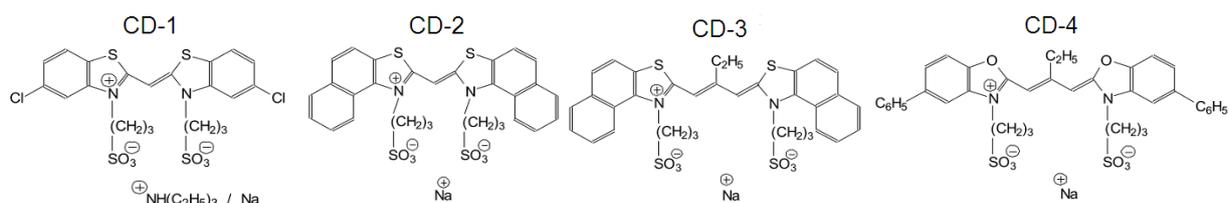


Figure 1. The chemical structures of the polymethine dyes.

The structure of CD-1 J-aggregates was studied in details in our papers [1-3] where two morphological types were reported: the flexible monolayer strips with skewed  $45^\circ$  edges (S) and tubes with the monolayer walls (T).

In the present study, we have observed for J-aggregates of dyes CD-1, CD-2 and CD-4 the alternative morphology of leaves (L) with the shape of rhombs and ellipsoidal shapes (Fig.2). The rhombs were found to have the sectorial structure.

The tubes with monolayer walls were observed for all dyes. Moreover, the tubes were found to be the end point of the morphological evolution.

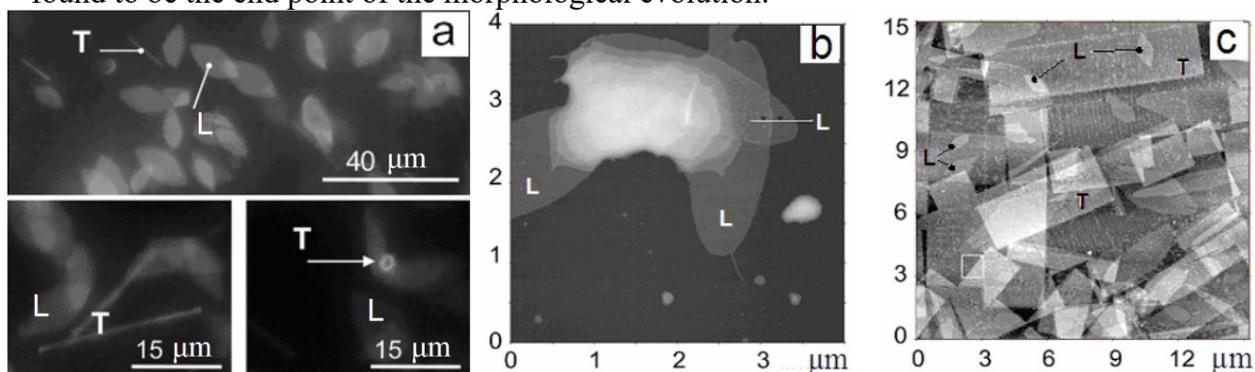


Figure 2. **a)** FOM-images of J-aggregates of CD-2 in water solutions; **b** and **c)** AFM-images of leaf-like (b) and tubular (c) J-aggregates of CD-4 deposited on the mica surface under different solution conditions and prehistory.

## References:

- [1] V.V. Prokhorov, E.I. Mal'tsev, O.M. Perelygina, D.A. Lypenko, S.I. Pozin, A.V. Vannikov. *Nanotechnologies in Russia*. 6 (2011) 286-297.
- [2] V.V. Prokhorov, O.M. Perelygina, S.I. Pozin, E.I. Mal'tsev, A.V. Vannikov, A.Yu. Tsivadze. *Doklady Chemistry*. 460 (2015) 1-4.
- [3] V.V. Prokhorov, O.M. Perelygina, S.I. Pozin, E.I. Mal'tsev, A.V. Vannikov. *The Journal of Physical Chemistry (B)*. 119 (2015) 15046-15053.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИДА И МАРГАНЕЦ(III)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА<sup>1</sup>

Ю.В. Тертышная<sup>1</sup>, А.В. Хватов<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: terj@rambler.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

Последнее десятилетие активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых полимеров, среди которых выделяют полилактид (ПЛА). Значительный интерес представляет разработка материалов медицинского назначения на основе ПЛА и порфиринов [1].

В настоящей работе получены пленочные композиты на основе ПЛА и комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином с содержанием 0.1-2% (масс.). Новые композиты исследованы методами оптической микроскопии, спектрофотометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Электронные спектры композитов характеризуются поглощением в области 470-480 нм, относящимся к полосе Соре порфирина. Уширенная форма данной полосы позволяет сделать вывод о существовании в композите областей локального концентрирования металлокомплекса. Этот вывод подтверждает невыполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. В то же время образования молекулярных агрегатов, имеющих собственные полосы поглощения [2], не наблюдается. Данный факт существенен с точки зрения практического использования пленочных композитов на основе порфиринов для биомедицины, поскольку каталитической активностью в образовании реакционноспособных радикальных форм кислорода обладают комплексы переходных металлов в мономолекулярной форме, тогда как агрегаты порфиринов малоактивны. Кроме того, электронные спектры композитов свидетельствуют о наличии фазовых включений порфирина в матрице ПЛА. Методом оптической микроскопии показано, что эти включения имеют размер около 15-20 мкм, причем распределение по размеру становится уже с ростом процентного содержания порфирина в пленках.

Таким образом, полученные пленки представляют интерес для создания асептических биосовместимых материалов. В настоящее время проводится определение физико-механических характеристик новых композитов и их тестирование на бактерицидную активность.

1. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. *Химическая физика*, 2017, **36** (в печати).

2. Сульtimiова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М. *Химия высоких энергий*, 2013, **47**, 3, 186.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-03591).

# СУПЕРГИДРОФОБНОЕ ВОЗДУХОПРОНИЦАЕМОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СШИТОЙ СИЛОКСАНОВОЙ МАТРИЦЫ И НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ<sup>1</sup>

В.В. Терехин

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН,

Москва, Ленинский проспект, 31/4; E-mail: mendeleevckm@mail.ru

В работе предложена рецептура и метод нанесения супергидрофобной композиции для тканей на основе матрицы из химически сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС), наночастиц кремнезема (НЧ SiO<sub>2</sub>), композитных НЧ со структурой «ядро-оболочка» (КНЧ) и фторалкилсилана (ФАС). Определены оптимальные концентрации каждого компонента с точки зрения достижения максимальной степени ее гидрофобности (статический угол смачивания по воде  $\theta = 170^\circ\text{C}$ ). Продемонстрирована высокая износоустойчивость обработанных композицией образцов полиэстеровой ткани к различным видам абразивного воздействия, стабильность свойств при термообработке и воздействии кислот и оснований. Установлено, что супергидрофобность является следствием сочетанного влияния всех элементов композиции. При этом нанесение композиционного состава критическим образом не снижало уровень воздухопроницаемости ткани.

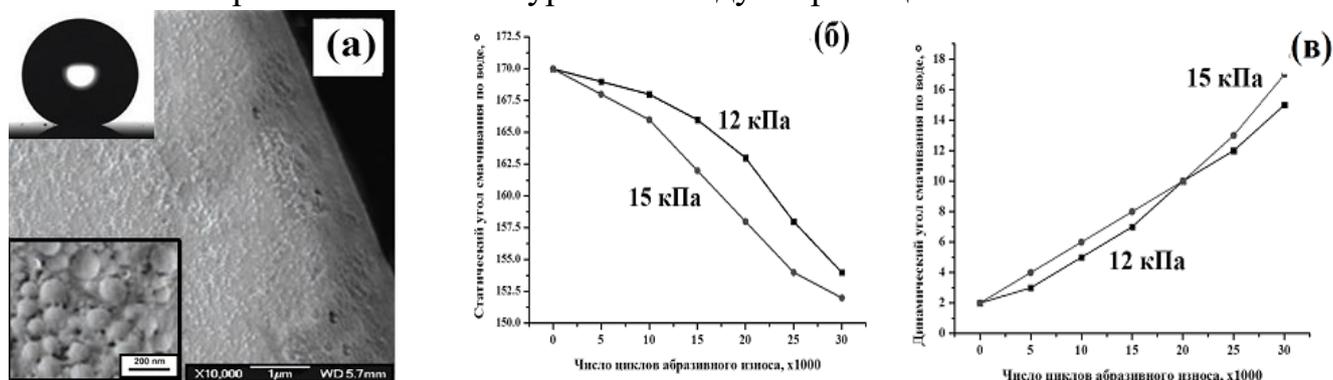


Рис. 1. (а) - СЭМ-изображения поверхности полиэстрового волокна после нанесения композиции. На вставках приведены фотографии нанесенной на образец ткани капли воды и СЭМ-изображение поверхности с бóльшим увеличением, а также зависимости  $\theta$  (а) и  $\theta_{sl}$  (б) от числа циклов воздействия модельного абразива при разном приложенном по нормамали к образцу давлении

Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования разработанной рецептуры для создания самоочищающихся защитных текстильных материалов и изделий на их основе для различных практических применений.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Москвы (грант №15-33-70008\_мол\_а\_мос).

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

А.А. Павлов, А.С. Белов, С.А. Савкина, Н.Н. Ефимов, Ю.В. Нелюбина,  
Я.З. Волошин, В.В. Новиков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: pavlov@ineos.ac.ru

Молекулярный магнетизм — явление медленной релаксации намагниченности молекулы благодаря наличию энергетического барьера  $U$  перехода из состояния  $M_S = -S$  в состояние  $M_S = +S$  и обратно. Перспективы практического применения молекулярных магнитов (ММ) состоят в использовании их для создания новых устройств хранения информации и квантовых компьютеров. К настоящему моменту разработано большое количество молекулярных магнитов на основе комплексов лантаноидов и переходных металлов, однако, характеристики существующих ММ не позволяют использовать их на практике при температурах больше нескольких кельвинов. Таким образом, разработка новых ММ с большими значениями барьера  $U$  является актуальной научной задачей, так как это позволит сохранять намагниченность в течение длительного времени в более мягких условиях.

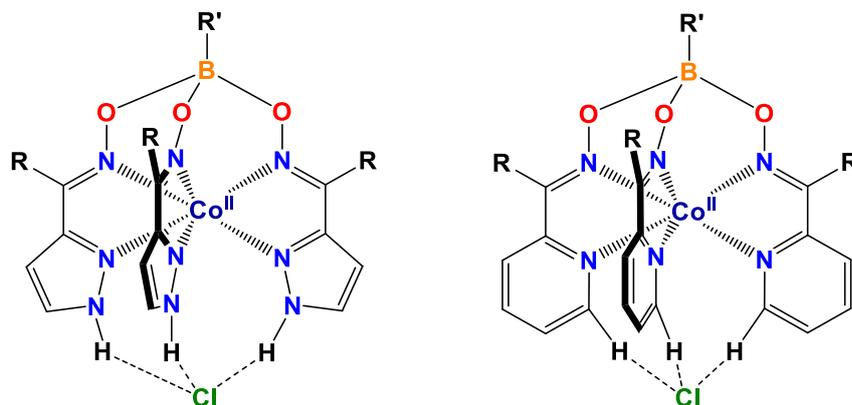


Рис. 1. Общие формулы изученных комплексов кобальта(II).

Объектами настоящего исследования были высокоспиновые клеточные комплексы кобальта(II) (Рис. 1). Согласно данным магнитометрии, квантовохимических расчетов, а также спектроскопии ЯМР барьер  $U$  для данного класса комплексов колеблется в диапазоне от  $-130$  до  $-150$   $\text{см}^{-1}$ , что являлось рекордным значением для комплексов кобальта(II) на момент проведения данной работы. Также необходимо отметить, что спектроскопия ЯМР впервые была использована для оценки величины барьера  $U$  для мономолекулярных магнитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00233 мол\_а.



## **АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ**

Aliev T.M., 11  
 Antipin A.M., 97  
 Arslanov V.V., 6, 8, 23, 24, 42  
 Babailov S.P., 15  
 Baranchikov A.E., 6  
 Berdnikova D.V., 11, 25  
 Birin K.P., 42  
 Burdukov A.B., 53  
 Chernikova E.Y., 25  
 Chernyshev V.V., 6  
 Enakieva Yu.Yu., 6  
 Ermakova A.M., 101  
 Ezhov A.A., 6, 42  
 Fedorov Y.V., 25  
 Fedorov Yu.V., 11, 52  
 Fedorova O.A., 11, 24, 52  
 Fedorova O.A., 25  
 Freidzon A.Ya., 59  
 Gorbunova Y.G., 42  
 Gorbunova Yu.G., 8  
 Grishanov D.A., 6  
 Gulakova E., 11  
 Heiko Ihmels, 11  
 Ivanov V.K., 42  
 Jonusauskas G., 13, 25, 37, 81  
 Kadirov M.K., 101  
 Kalinina M.A., 6, 42  
 Kazakova E.Kh., 101  
 Kolyadina N.M., 59, 97  
 König B., 42  
 Konovalov A.I., 101  
 Kotsuba V.E., 59  
 Kudinova D.S., 8  
 Kvartalov V.B., 97  
 Lyubimov A.V., 23  
 Mal'tsev E.I., 113  
 Martynov A.G., 8  
 Meshkov I.N., 6, 42  
 Morozova Ju.E., 101  
 Nizameev I.R., 101  
 Nyokong T., 33  
 Oluwole D.O., 33  
 Perelygina O.M., 113  
 Pozin S.I., 113  
 Prokhorov V.V., 113  
 Raytman O.A., 23, 24  
 Selektor S.L., 8  
 Shalaeva Ya.V., 101  
 Shepel N.E., 52  
 Shiryaev A.A., 6  
 Shokurov A.V., 8  
 Stabnikov P.A., 15  
 Syakaev V.V., 101  
 Tkachuk S.A., 97  
 Tsivadze A.Yu., 4, 8  
 von Borczyskowski Christian, 12  
 YanYang Qu, 15  
 Zapolotsky E.N., 15  
 Zaychenko N.L., 23  
 Zvyagina A.I., 6, 42  
 Акишина А.К., 99  
 Александрова А.В., 60  
 Александрова Н.А., 38, 87  
 Алексеева О.М., 64  
 Алфимов М.В., 7, 87  
 Андреев В.Н., 82  
 Антоненко Ю.Н., 17  
 Ануфриенко Е.П., 65, 102  
 Арсланов В.В., 5, 26, 41, 60, 61, 62  
 Архипова А.Н., 39  
 Бакиров А.В., 32, 51  
 Баранчиков А.Е., 22  
 Баулин В.Е., 103  
 Белов А.С., 116  
 Белых Д.В., 16, 17, 29, 86, 88, 89  
 Бердникова Д.В., 40  
 Березин Д.Б., 16, 29, 31, 85, 86  
 Бинюков В.И., 50  
 Бирин К.П., 66, 93, 94  
 Блохина Л.И., 71  
 Бобылева А.А., 36  
 Бойцова Е.Л., 67  
 Брагина Н.А., 56, 57, 75, 92, 99,  
 105

Брусникина М.А., 100  
 Бугаева А.Ю., 88, 89  
 Бузько В.Ю., 68, 69  
 Бурдуков А.Б., 54  
 Бурлов А.С., 58  
 Бурухина Т.Ф., 30, 79  
 Быков А.В., 22, 90  
 Васильева Э.А., 27, 70  
 Ведерников А.И., 7, 38, 87, 95, 96  
 Вершинин М.А., 54  
 Винокуров Е.Г., 30, 79, 89  
 Волкова Т.В., 100  
 Волостных М.В., 34, 47  
 Волошин Я.З., 109, 116  
 Воронова Т.В., 66  
 Гаврилова Е.Л., 70  
 Гайнанова Г.А., 70  
 Гиляр Р., 34  
 Глушко В.Н., 71  
 Горбунова Ю.Г., 9, 22, 33, 34, 44,  
 45, 47, 61, 66, 90, 93, 94  
 Градов О.В., 104  
 Градова М.А., 92, 104, 105, 108,  
 109, 110, 111  
 Графов Б.М., 82  
 Грин М.А., 26  
 Громов С.П., 7, 38, 87, 95, 96  
 Громова Г.А., 83  
 Гущина О.И., 106  
 Давыдов А.Д., 82  
 Дайнеко С.В., 58  
 Данилова Е.А., 85  
 Девтерова Ю.М., 48, 72  
 Демин С.В., 73, 103  
 Демина Л.И., 73, 84, 90, 103  
 Джанабекова Р.Х., 107  
 Дмитриев А.В., 58  
 Дмитриева С.Н., 96  
 Дубинина Т.В., 43  
 Дудкин Б.Н., 88  
 Дудкин С.В., 108, 109  
 Дудочкина Д.П., 74  
 Дьяченко Н.В., 36  
 Евсеенко И.Р., 95  
 Ежов А.В., 57, 75  
 Елисеева О.Е., 27  
 Ельцов И.В., 54  
 Емец В.В., 82  
 Енакиева Ю.Ю., 28, 34, 41, 44  
 Ермакова Е.В., 41  
 Ефимов Н.Н., 116  
 Жданов А.П., 75  
 Жданова К.А., 56, 57, 75, 92, 99,  
 105  
 Жигачева И.В., 64  
 Жигунов Ф.Н., 30  
 Жижин К.Ю., 75  
 Жиллов В.И., 35, 73, 84, 103  
 Жунина О.А., 98  
 Зайцева А.В., 26  
 Захарко М.А., 39  
 Захарова Л.Я., 27, 70  
 Зенькевич Э.И., 12, 76, 77, 78  
 Зуев К.В., 30, 79, 89  
 Ибраев Н.Х., 14, 107  
 Иванов В.Б., 111  
 Иванов В.К., 22  
 Иванова Э.А., 80  
 Ищенко А.А., 14  
 Калинина М.А., 41, 46  
 Качан С.М., 78  
 Ким Ю.А., 64  
 Киракосян Г.А., 28  
 Кириллов К.А., 48  
 Киселев А.Н., 110  
 Клименко И.В., 106  
 Ключев А.Л., 82  
 Клямкина А.Н., 91  
 Коверко Д., 78  
 Колоколов Ф.А., 49  
 Коновалова Н.В., 62, 83  
 Костикова Г.В., 35, 84  
 Котова Е.А., 17  
 Кочервинский В.В., 104  
 Краснова О.Г., 35, 84  
 Крассельт К., 12

Краузе С., 12  
Кременцова А.В., 64  
Кройтор А.П., 45  
Кудаярова Т.В., 16, 85  
Кудинова Д.С., 61  
Кудинова М.А., 14  
Кузнецов Н.Т., 75  
Кузьмина Е.А., 43  
Кузьмина Л.Г., 73, 87, 95, 96  
Кукушкина Н.В., 29, 86  
Кулишов А.А., 112  
Кумеев Р.С., 100  
Курчавов Н.А., 96  
Кустов А.В., 16, 29, 86  
Ларкина Е.А., 106  
Лач Е.А., 87  
Лебедева А.Ю., 40  
Лемён А., 34  
Леонова Л.А., 67  
Лихонина А.Е., 31, 86  
Лобанов А.В., 10, 83, 92, 98, 104,  
105, 106, 108, 109, 110, 111, 114  
Лобова Н.А., 38, 87  
Лоухина И.В., 88, 89  
Лукашенко С.С., 27  
Луковская Е.В., 36, 37  
Лыпенко Д.А., 58  
Лясникова М.С., 112  
Малахова Ю.Н., 32  
Мальцев Е.И., 58  
Марголин А.Л., 91  
Мартыненко И.О., 48  
Мартынов А.Г., 22, 28, 33, 45, 61,  
90  
Мартьянов Т.П., 95  
Матиенко Л.И., 50  
Мельникова Е.Ю., 71  
Мешков И.Н., 46, 47  
Миль Е.М., 50  
Миронов А.Ф., 56, 57, 75, 106  
Миронова М.В., 102  
Моллаев М.Д., 98  
Монахова Т.В., 91  
Морозова А.Н., 92  
Моршнев Ф.К., 86  
Мосолова Л.А., 50  
Нартов А.С., 71  
Насриддинов А.Ф., 37  
Недорезова П.М., 91  
Нелюбина Ю.В., 116  
Нефедов С.Е., 34  
Никольская Е.Д., 98  
Новак Д.Н., 26  
Новиков В.В., 116  
Носова Г.И., 58  
Нугманова А.Н., 46  
Осташевская И.И., 111  
Павлов А.А., 116  
Панченко П.А., 39  
Пахова Е.В., 37  
Перевалов В.П., 30, 79, 89  
Петров Н. Х., 7  
Поддубная А.И., 93  
Половкова М.А., 47  
Попов А.А., 91  
Постников В.А., 112  
Пупкова А.Д., 94  
Райтман О.А., 19  
Репина И.Н., 48, 72  
Румянцева М.Н., 37  
Руселэн И., 34  
Савкина С.А., 116  
Сазонов С.К., 95, 96  
Сайфутдинова М.Н., 70  
Сакевич Л.А., 77  
Самохвалов П.С., 58  
Сафонова Е.А., 47  
Северин Е.С., 98  
Селектор С.Л., 26, 51, 60, 61, 62  
Селиверстова Е.В., 14, 107  
Синельщикова А.А., 90  
Синяшин О.Г., 70  
Слитиков П.В., 28  
Сокол М.Б., 98  
Соколов М.Е., 48, 68, 69, 72  
Соловьева А.Б., 99

Солодухин Т.Н., 29  
Старцева О.М., 29, 88  
Степанов М.А., 12  
Стрельников И.Г., 95  
Стужин П.А., 18  
Ступак А.П., 78  
Ступников А.А., 32  
Суровяткина Е.В., 65  
Сырбу С.А., 110  
Терехин В.В., 115  
Терехова И.В., 55, 100  
Тертышная Ю.В., 114  
Токарев С.Д., 36, 37  
Томилова Л.Г., 43  
Тропынина Т.С., 80  
Ушаков Е.Н., 7, 95  
Фаустова М.Р., 98  
Федоров А.И., 36  
Федоров Ю.В., 36  
Федорова М.М., 83  
Федорова О.А., 39, 40  
Федорович А.И., 48  
Фирсов А.М., 17  
фон Борцисковски К., 77, 78  
Хасбиуллин Р.Р., 65  
Хватов А.В., 114  
Ходан А.Н., 22, 90  
Худяева И.С., 17, 29, 86, 88  
Цивадзе А.Ю., 33, 34, 35, 44, 45,  
47, 66, 73, 90, 93, 94, 103  
Чвалун С.Н., 32, 51  
Черепанова К.С., 99  
Черникова Е.Ю., 40  
Чибисов А.К., 7  
Чибунова Е.С., 100  
Шапагин А.В., 102  
Шевченко О.Г., 17  
Шепелева И.И., 62  
Шмуклер Л.Э., 86  
Шокуров А.В., 26, 51, 60, 61, 62  
Шокурова Н.А., 103  
Штерн К., 34  
Шухто О.В., 29  
Щербина А.А., 65, 74  
Щербина М.А., 32, 51  
Яббаров Н.Г., 98  
Ягодин А.В., 33

# СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	21
Стендовые доклады.....	63
Алфавитный указатель.....	117

УДК 54  
ББК 24  
С89

V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 11 – 15 сентября 2017 г. Туапсе. 124 с.

ISBN 978-5-4465-1599-8

Сборник тезисов докладов  
Под редакцией Райтмана О.А., Хасбиуллина Р.Р.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2017

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