

Российская Академия наук
Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научно-
го совета по физической химии ОХНМ РАН

VIII Международная конференция
«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»

СТРАТЕГИЧЕСКАЯ СЕССИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ КВАЛИФИКАЦИИ
УПРАВЛЕНЧЕСКОЙ КОМАНДЫ И ПРОФЕССОРСКО-
ПРЕПОДАВАТЕЛЬСКОГО СОСТАВА ПЕРЕДОВОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ ШКОЛЫ
ХИМИЧЕСКОГО ИНЖИНИРИНГА И МАШИНОСТРОЕНИЯ



25 сентября – 29 сентября 2023 г.

Туапсе

АННОТАЦИЯ К СБОРНИКУ ТЕЗИСОВ

VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», и

Стратегической сессии по повышению квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения

С 25 по 29 сентября 2023 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится VIII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», в рамках которой будет проведена Стратегическая сессия по повышению квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения. Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научного совета по физической химии ОХНМ РАН, Передовая инженерная школа Химического инжиниринга и машиностроения (ПИШ ХИМ). Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 67 стр., содержащий 52 работы, позволяет ознакомиться со всем спектром представленной на конференции научной информации. В издании представлены результаты исследований в области наиболее актуальных проблем и передовых направлений современной супрамолекулярной химии поверхности, в числе которых самоорганизация функциональных молекул на поверхности раздела; сборка планарных супрамолекулярных систем методами Ленгмюра-Блоджетт и послойной электростатической адсорбции; супрамолекулярная биомиметика; молекулярное распознавание и сенсорика; супрамолекулярные устройства и машины на поверхности; методы исследования ультратонких пленок. Работы участников конференции, посвящённые развитию новых принципов управления молекулярными машинами и устройствами, лежат в русле самого современного тренда развития мировой науки и соответствуют передовому международному уровню.



ОРГКОМИТЕТ
VIII Международной конференции
«Супрамолекулярные системы на по-
верхности раздела»

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
2. Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
3. Горбунова Ю.Г., академик (ИОНХ РАН, Москва) – зам. председателя
4. Селектор С.Л., д.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
5. Алфимов М.В., академик (ЦФ РАН, Москва)
6. Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
7. Белецкая И.П., академик (МГУ, Москва)
8. Вацадзе С.З., профессор РАН (МГУ, Москва)
9. Громов С.П., член-корр. РАН (ЦФ РАН, Москва)
10. Золотов Ю.А., академик (ИОНХ РАН, Москва)
11. Калинина М.А., профессор РАН (ИФХЭ РАН, Москва)
12. Койфман О.И., академик (ИГХТУ, Иваново)
13. Лобанов А.В., д.х.н., проф. (МПУ, Москва)
14. Мажуга А.Г., профессор РАН (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
15. Минкин В.И., академик (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
16. Мясоедов Б.Ф., академик (ИФХЭ РАН, Москва)
17. Синяшин О.Г., академик (ИОФХ РАН, Казань)
18. Федин В.П., чл.-корр. РАН (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
19. Щербина А.А., д.х.н., доц. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Академик **Ю.Г. Горбунова** (ИФХЭ РАН, Москва) – **председатель**, professor **N. Ibraev** (KSU, Karaganda, Kazakhstan), professor **E. Zenkevich** (BNTU, Minsk, Belarus), член-корр. РАН **И.С. Антипин** (КГУ, Казань), профессор РАН **С.З. Вацадзе** (МГУ, Москва), д.х.н., профессор **М. А. Грин** (МИТХТ, Москва), член-корр. РАН **С.П. Громов** (ЦФ РАН, Москва), к.х.н. **Ю.Ю. Енакиева** (ИФХЭ РАН, Москва), профессор РАН **М.А.Калинина** (ИФХЭ РАН, Москва), академик **О.И. Койфман** (ИГХТУ, Иваново), к.х.н. **О.А. Райтман** (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н. **С.Л. Селектор** (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н., профессор **П.А. Стужин** (ИГХТУ, Иваново), д.х.н., профессор **О.А. Фёдорова** (ИНЭОС РАН)

Рабочая группа оргкомитета

- | | |
|--|-------------------------------|
| к.х.н. Райтман О.А. (РХТУ, ИФХЭ Москва) - Председатель | Сафонова Е.А. (РХТУ, Москва) |
| к.х.н. Колоколов Ф.А. (РХТУ, Москва) | Спицын Н.Ю. (РХТУ, Москва) |
| к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва) | Райтман Е.В. (РХТУ Москва) |
| к.х.н. Морозов А.Н. (РХТУ, Москва) | Аракчеев А.В. (РХТУ, Москва) |
| Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва) | Дегтярева В.А. (РХТУ, Москва) |
| Селивантёв Ю.М. (РХТУ, ИФХЭ РАН Москва) | Макшанова А.О. (РХТУ, Москва) |
| Тюрин Д.Н. (ИФХЭ РАН, Москва) | Козин Е.С. (РХТУ, Москва) |
| | Тактаева А.Х. (РХТУ, Москва) |

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СУПРА- МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Селектор С.Л.¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, E-mail: sofs@list.ru*

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

Рассмотрены технические особенности применения методов электронной спектроскопии поглощения и флуоресцентной оптоволоконной спектроскопии для *in situ* исследования монослоев Ленгмюра непосредственно на водной субфазе. На нескольких примерах продемонстрированы широкие возможности этих методов для исследования процессов структурообразования при формировании монослоя, комплексообразования в монослоях при взаимодействии с компонентами субфазы, а также для выяснения особенностей поведения молекул на границе раздела воздух/вода при различных внешних воздействиях.

Применение рентгеновских методов исследования с использованием синхротронного излучения открывает выход на новый уровень характеристики планарных систем. В работе представлены примеры, демонстрирующие возможности методов XRR, спектроскопии XANES и XPS, а также метода стоячих рентгеновских волн при изучении параметров ультратонких плёнок на жидких и твёрдых подложках. Особый интерес представляют работы, в которых для характеристики планарных супрамолекулярных систем используются сочетания различных физико-химических методов. Например, электрохимические измерения, оптическая и рентгеновская спектроскопия и метод поверхностного плазмонного резонанса. С помощью таких подходов была доказана возможность управления структурой монослоёв краун-содержащих хромоионофоров путем изменения состава субфазы - введения катионов, «инертных» по отношению к комплексообразованию с компонентами монослоя. Кроме того, впервые была обнаружена способность рентгеновского и УФ облучения вызывать редокс-изомерные превращения в монослоях бисфталоцианинатов лантанидов.

CUCURBIT[7]URIL-DRIVEN MODULATION OF LIGAND-DNA INTERACTIONS BY TERNARY ASSEMBLY

Olga A. Fedorova¹, Ekaterina Y. Chernikova¹, Maria A. Ustimova¹, Vladimir B. Tsvetkov²,
Nelly S. Chmelyuk,³ Maxim A. Abakumov,³ and Yuri V. Fedorov¹

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences ²Computational oncology group, I.M. Sechenov First Moscow State Medical University ³Department of Medical Nanobiotechnology, Pirogov Russian National Research Medical University

The design of small organic molecules with predictable and desirable DNA-binding mechanism is a topical research task for biomedicine application. Herein, we demonstrated an attractive supramolecular strategy for controlling the non-covalent ligand-DNA interaction by binding with cucurbituril as a synthetic receptor. With a combination of UV/vis, CD and NMR experiments, we demonstrated that bis-styryl dye with suitable two binding sites can involve double stranded DNA and cucurbit[7]uril in the formation of the supramolecular triad. The competition between the hosts of cucurbit[7]uril and double-stranded DNA for different binding sites in the guest molecule, as well as the influence of various factors on the guest's transition from the CB[7] cavity to the DNA structure, or vice versa, is an important aspect of this area of research. The investigation could be very important for designing improved imaging and therapeutic agents. The CB[7] molecule can effectively act as a dye delivery agent to DNA. Such a supramolecular approach is a new way to understanding the role of noncovalent interaction in biological chemistry.

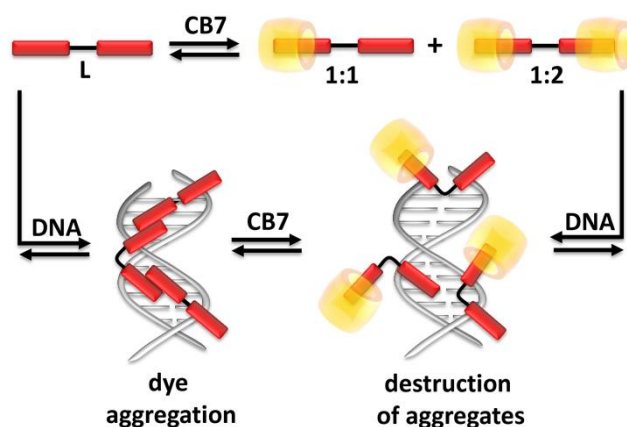


Figure 1. Representation of equilibrium processes occurring in solutions of binary and ternary supramolecular systems, containing bisstyryldyes (L), cucurbit[7]uril (CB7) and DNA molecules.

Acknowledgements This work was supported by RSF project № 21-73-20158.

ФОТОХРОМНЫЕ СПИРОСОЕДИНЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Райтман О.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9.
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4*

Интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт, самоорганизованные адсорбционные слои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных поверхностей. С развитием ультратонких оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра из фоточувствительных соединений направлены на установление связи между структурной организацией этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны (СП) и их производные спиронафтоксазины (СНО), обладающие высокой термической стабильностью, узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Однако свойства спиросоединений в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт до сих пор практически не изучены. В настоящей работе проведен анализ результатов исследования фотохромных свойств СП и СНО в растворах, на границе раздела воздух/вода и в ультратонких пленках, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт. Обсуждаются кинетические закономерности фотопревращений этих соединений в различных агрегатных состояниях. Кроме того, рассмотрены хемосенсорные свойства и фотофизические характеристики спиросоединений в растворенном состоянии и в мономолекулярных пленках. Отдельное внимание в докладе уделяется обнаруженному фотомеханическому эффекту в монослоях спиропиранов и спиронафтоксазинов. Полученные результаты свидетельствуют о широких перспективах применения монослоев из органических фотохромов в качестве молекулярных переключателей и рабочих элементов наноразмерных механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ И ГИБРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ - ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дудкин С.В.¹, Волошин Я.З.^{1,2}

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28;*

E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями перспективного с фундаментальной и практической научной точки зрения класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными и магнитными характеристиками [1, 2].

В последние годы используя клатрохелаты как 3D-молекулярные платформы с инкапсулированным (а, следовательно, изолированным от внешнего влияния) каталитически-активным металлоцентром, были получены эффективные моноатомные катализаторы для получения высокочистого водорода и окислительной конверсии метана [3]. Показано, что клатрохелаты железа являются эффективными катализаторами радикальной полимеризации винильных мономеров, позволяющими регулировать ход этой реакции и влиять на свойства получаемых полимеров [4, 5], а также катализируют окисление циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола [6].

В докладе будут представлены и обсуждены последние достижения в области получения клеточных комплексов d-металлов и использовании их в качестве функциональных материалов и/или их предшественников.

Литература

- [1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Граница, Москва, 2018. 544 с.
- [2] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Инкапсулирование: синтез, реакционная способность и практическое использование инкапсулирование ионов и молекул*. Граница, Москва, 2019. 752 с.
- [3] Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // *Pure Appl. Chem.* 2020, Vol. 92, P. 1159-1174.
- [4] Исламова Р.М. // *Ж. Общ. Хим.* 2016, Т. 86, С. 133-153.
- [5] Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A., e.a. // *Dalton Trans.*, 2022, Vol. 51, P. 5649-5659.
- [6] Voloshin Y.Z., Dudkin S.V., Belova S.A., e.a. // *Molecules*, 2021, Vol. 26, P. 336.

Работа выполнена при поддержке РНФ - грант № 22-23-00765.

ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА. ПРИМЕНЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО γ -РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.

Морозов А.Н.¹, Райтман В.О.²

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

E-mail:mrzv_61@mail.ru

²*МБ ДОУ Д/С №24 «Солнышко», 143914, МО, Балашиха, ул. Баландина, 7*

Как и некоторые другие открытия (йод, тефлон, фуллерены, ферроцен, законы Рауля), открытие эффекта Мёссбауэра носило случайный характер. Несмотря на то, что резонансная оптическая флуоресценция наблюдалась и ранее (Р. Вуд, 1904 г.), аналогичное же явление, но в γ -диапазоне, не удавалось экспериментально зарегистрировать вплоть до начала 50-х годов, когда Ф. Мун (Великобритания) наблюдал его для изотопной пары $^{198}\text{Au}/^{198}\text{Hg}$, разместив источник γ -квантов в ультрацентрифуге. Стабильному наблюдению эффекта препятствовало явление отдачи, при котором массивный γ -квант дважды терял порцию своей энергии (в момент излучения и в момент поглощения), что приводило к нарушению главного условия резонансного поглощения. В 1957 г. Р. Мёссбауэр, намереваясь зарегистрировать уменьшение резонансного поглощения при сильном охлаждении поглотителя, обнаружил совершенно противоположный эффект – перекрывание линий испускания и поглощения значительно улучшилось. Анализ столь неожиданного результата привёл Мёссбауэра к открытию эффекта, благодаря которому явление ЯГР впоследствии стало основой для нового физического метода исследования в химии.

Среди элементов, для которых возможно наблюдение эффекта Мёссбауэра – десять *s*-элементов, пятнадцать *d*-элементов, практически все лантаноиды (кроме церия), а также почти половина актиноидов. В основе метода γ -резонансной спектроскопии (она же ЯГРС, спектроскопия Мёссбауэра) лежит регистрация и изучение зависимости поглощения γ -квантов от разнообразных химических обстоятельств, в которых пребывает ядро атома исследуемого элемента – степени окисления атома, его спинового состояния, симметрии лигандного окружения и кристаллической решётки, градиентов электрического и магнитного полей, степени ионности-ковалентности химической связи и т.д.

Возможности метода γ -резонансной спектроскопии в сочетании с невысокой стоимостью аппаратуры способствуют его использованию для изучения широкого спектра структурно-химических проблем, в том числе при исследовании координационных соединений металлов с макролигандами на основе различных супрамолекулярных систем [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

[1]. Tupolova Y.P., et al. Mononuclear Heptacoordinated 3d-Metal Helicates as a New Family of Single Ion Magnets // *Magnetochemistry*. 2022, 8, 153.

СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ОРГАНОЗОЛЯХ МЕТАЛЛОВⁱ

Поповецкий П.С.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3; E-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru*

Крайне важной характеристикой любой дисперсной системы является электрокинетический (дзета) потенциал частиц дисперсной фазы. Величина дзета-потенциала частиц определяет энергию их электростатического взаимодействия и является одним из основных факторов стабилизации дисперсной системы. Термин «дзета-потенциал» неразрывно связан с понятием двойного электрического слоя (ДЭС), он соответствует так называемой границе скольжения, разделяющей плотную и диффузную часть ДЭС. Наибольшие сложности в понимании физико-химических закономерностей формирования ДЭС возникают в том случае, когда в качестве дисперсионной среды выступает органический растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью. Длина Бьеррума (расстояние, на котором энергии теплового и электростатического взаимодействия элементарных зарядов равны) в подобных средах составляет около 30 нм; следовательно, существование заряженных частиц энергетически невыгодно и требует дополнительной стерической стабилизации различными супрамолекулярными структурами. Одними из наиболее популярных стабилизаторов заряженных частиц в неполярных средах являются мицеллы обратного типа.

В докладе будут рассмотрены основные типы маслорастворимых поверхностно-активных веществ, обратные мицеллы которых способны формировать диффузную часть ДЭС в средах с диэлектрической проницаемостью менее 5. Будут обсуждаться механизмы стабилизации заряженных частиц в таких средах в широком диапазоне концентраций ПАВ, в том числе ниже критической концентрации мицеллообразования. Особое внимание будет уделено подходам к регулированию электрокинетического потенциала наночастиц металлов как в процессе микроэмульсионного синтеза, так и при последующей модификации. Также будут представлены первые примеры получения заряженных частиц, стабилизированных маслорастворимыми этоксилатами.

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Ермакова¹Е.В. , Харламова²А.Д. , Абель А.С. ²,
Бессмертных-Лемен А.Г. ^{3,4}.

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail:
dr.evermakova@phychе.ac.ru*

²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1с3*

³*Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB),
CNRS, 21078 Dijon, 9, Avenue Alain Savary, BP 47870, France*

⁴*ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1,
Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France*

Способность хиноксалинов изменять оптические свойства при взаимодействии гетероциклического атома азота с аналитами широко используется для создания колориметрических и флуоресцентных сенсоров на их основе. Однако подавляющее большинство производных хиноксалина нерастворимы в воде, что затрудняет их использование для анализа экологических или биологических образцов. В связи с этим, создание сенсорных материалов на основе хиноксалинов, демонстрирующих стабильность в водной среде, является актуальной проблемой. Для решения этой задачи существует несколько подходов. Наиболее очевидной стратегией является синтез водорастворимых хиноксалинов. Однако использование растворов в качестве сенсоров, ограничивает их практическое применение. С этой точки зрения наиболее перспективным подходом является иммобилизация производных хиноксалина на твердые подложки. В этом случае метод Ленгмюра-Блоджетт (Ленгмюра-Шефера) является наиболее удобным подходом для получения организованных тонкопленочных систем на поверхности твердых подложек. Данный метод позволяет управлять ориентацией молекул на границе раздела воздух/вода в монослоях Ленгмюра и, таким образом, достигать определенной структурной организации пленки на поверхности твердой подложки, необходимой для решения требуемой задачи.

В данной работе осуществлен синтез новых amino- и фосфонат-замещенных хиноксалинов и получены тонкопленочные материалы на их основе для создания оптических pH-сенсоров и сенсоров для обнаружения токсичных аналитов в водной среде. Продемонстрировано, что оптимизация структуры лигандов путем модификации хиноксалинового фрагмента макроциклическими и линейными рецепторными группами, а также алкоксигруппами различной длины, позволила создать твердотельные тонкопленочные материалы, эффективно функционирующие в водной среде.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ – грант № 23-73-01159,
<https://rscf.ru/project/23-73-01159/>.*

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Коновалова Н.В.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, просп. Вернадского, 86;
E-mail: nadejda_73@mail.ru*

Одной из бурно развивающихся областей науки и техники является молекулярная электроника. Использование материалов на основе молекул органических соединений открывает перспективы создания инновационных оптоэлектронных устройств, обладающих такими особенностями как низкая стоимость, легкость, гибкость и прозрачность. Среди подобных устройств сенсibilизированные красителями солнечные элементы (dye-sensitized solar cells, DSSC) – органические фотовольтаические устройства, позволяющие конвертировать солнечную энергию в электрическую, – представляют собой один из перспективных подходов для производства электроэнергии из возобновляемых источников [1].

Порфирины обладают уникальными фотофизическими свойствами: интенсивным поглощением света в видимой области спектра, фотостабильностью, способностью обратимо отдавать и принимать электроны и приемлемым расположением энергетических уровней ВЗМО и НСМО, которые могут быть «настроены» путем химической модификации периферии макроцикла (мезо- и β-положений) и введением различных металлов в координационную полость, в связи с чем использование их в качестве фотосенсibilизаторов для создания DSSC вызывает большой интерес [2].

Играя одну из ключевых ролей в функционировании устройства DSSC, фотосенсibilизатор должен удовлетворять ряду важных требований. Спектр поглощения фотосенсibilизатора должен покрывать весь видимый диапазон и, по возможности, часть ближней ИК-области. Фотосенсibilизатор должен иметь якорные группы для связывания его с поверхностью полупроводника. Энергетический уровень возбужденного состояния фотосенсibilизатора должен быть выше края зоны проводимости полупроводника p-типа, так чтобы мог реализоваться эффективный перенос электрона между возбужденным состоянием красителя и зоной проводимости полупроводника. В данном докладе будут рассмотрены принципы и стратегии дизайна порфириновых фотосенсibilизаторов для достижения эффективного преобразования солнечной энергии.

Литература

- [1] A. Hagfeldt, et al. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595–6663.
- [2] M. Urbani, et al. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.* 2014, 114, 12330–12396.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Четверикова Я.А.¹, Исаева Л.М.¹, Муравьев К.А.¹, Можжухина А.П.¹,
Саркисян А.Э.¹, Никитин А.А.¹, Абдурахимова А.У.³, Свириденкова Н.В.^{1,2}

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

²*НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский пр-т, д.4*

³*Филиал РХТУ им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте, 100007, Узбекистан,
Мирзо-Улугбекский район, ТТЗ-4, д.47*

Магнитные наноструктуры, такие как ферриты, стали привлекать все большее внимание благодаря своим уникальным электрическим и магнитным свойствам. Особый интерес для исследователей представляют шпинельные ферриты. Такие наночастицы ферритов широко используются в различных областях электроники, при создании устройств накопителей энергии и носителей информации, в адресной доставке лекарств, при создании контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, детоксикации загрязненных вод.

В ходе данной работы были синтезированы серии магнитных наночастиц ферритов различных металлов (кобальта, никеля, цинка, марганца). Для получения указанных наночастиц был выбран метод соосаждения, как наиболее простой и экономически эффективный, который позволяет легко контролировать размер и состав частиц, не требует высокой температуры синтеза и приводит к получению материалов с высокой кристалличностью, однородностью.

Для установления морфологии полученных наночастиц был использован метод просвечивающей электронной микроскопии. Как правило, полученные образцы представляли собой наночастицы игольчатой формы. Было также показано, что на морфологию и структуру синтезируемых наночастиц оказывает существенное влияние состав солей, используемых при синтезе наночастиц. Так, например, было показано, что при использовании сульфатов или хлоридов переходных металлов получают наночастицы ферритов различной морфологии. Наличие фазы феррита в синтезированных образцах было подтверждено различными методами, в том числе методом рентгенофазового анализа.

В заключение данной работы была исследована и показана возможность использования полученных наночастиц ферритов в качестве псевдоемкого материала при изготовлении электродов.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ ФОСФАЗЕН-СИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Карпова Е.А., Заргарагоян Г.А., Медынская А.В., Солдатов М.А.

ФГБОУ ВО Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева; E-mail: soldat89.89@gmail.com

Пористые полимерные материалы находят широкое применение в таких областях как водоочистка, катализ, сенсорики и др. В последние десятилетия особое внимание уделяется гибридным органо-неорганическим пористым полимерам, которые с одной стороны содержат неорганические фрагменты, обеспечивающие высокие термическую и химическую стойкости, и с другой стороны органические фрагменты, с помощью которых возможна функционализация и придание специфических свойств. В качестве мономеров для создания таких полимеров могут быть использованы полиэдральные, зачастую кубические, органосилсесквиоксаны и органоциклофосфазены [1]. Это обусловлено в первую очередь жёсткой структурой данных мономеров и их высокой функциональностью. Благодаря этому, при сшивке данных мономеров образуются высокопористые ковалентно сшитые полимеры.

В докладе обсуждается возможность получения содержащих как органосилсесквиоксановые, так и циклофосфазеновые фрагменты. Рассмотрены перспективы применения синтезированных полимеров в водоочистке, катализе, а также в качестве перспективных материалов для загрузки и контролируемого высвобождения активных веществ [2-4].

[1] Soldatov M., Liu H. Hybrid porous polymers based on cage-like organosiloxanes: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2021, 119, 101419.

[2] Piskun Yu. A., Ksendzov E. A., Resko A. V., Soldatov M. A., Timashev P., Liu H., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V. Phosphazene Functionalized Silsesquioxane-Based Porous Polymer as Thermally Stable and Reusable Catalyst for Bulk Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Polymers*. 2023, 15, 1291.

[3] Chernysheva A. I., Karpova E. A., Terentyeva D. A., Tsivkovsky N. S., Selivantev Yu. M., Raitman O. A., Gorlov M. V., Soldatov M. A. Degradable covalently-linked siloxane-phosphazene polymer for drug loading and releasing. *Reactive and Functional Polymers*. 2023, 182, 105491.

[4] Wang Y., Yang N., Soldatov M., Liu H. A novel phosphazene-based amine-functionalized porous polymer with high adsorption ability for I_2 , dyes and heavy metal ions. *Reactive and Functional Polymers*. 2022, 173, 105235.

ИНФОРМАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ 3D-ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Тюрин Д.Н. , Котенев В.А.

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

Рассмотрены методические основы использования информационно-оптических 3D-технологий в процессе обучения студентов старших курсов и аспирантов методам высокопроизводительного контроля толщины, топографии и статистических свойств поверхностных слоев на поверхности материалов при использовании широкого класса зондовых и сканирующих методов ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопии поверхности, компьютерных оптических видеомикрозондов, оптических сканеров, цифровых микроскопов и др. Формируя видеомикроизображение зондируемого микроучастка поверхности материала и измеряя распределение интенсивности отраженного оптического сигнала по полю изображения данного микроучастка на различных длинах волн, можно в реальном времени унифицировано получать 3-мерное (3D) изображение рельефа толщины и свойств (химического состава, степени неоднородности и др.) сплошных неоднородных слоев, островков, зародышей новой фазы, вторично осажденных слоев по данному участку поверхности.

Использование информационно-оптических 3D-технологий обработки изображений позволяет достичь высокой степени изобразительности и информативности в процессе обучения студентов как химических, так и нехимических специальностей методам неразрушающего контроля неоднородности толщины, дефектности и химического состава слоев по контролируемому участку поверхности исследуемого материала для широкого класса зондовых физико-химических методов исследования поверхности и поверхностных слоев.

Рассмотрены возможности комбинирования информационно-оптических 3D-технологий с методами сканерного и рефлектметрического 3D-видеомикрозонда, методами комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с остро сфокусированным зондирующим пучком, методом измерения фотоЭДС, эллипсометрией, фотоэлектрохимическими методами при исследованиях воздействия окружающей среды на различные материалы при контроле природных, промышленных, технологических, культурных объектов, техногенных, экологических и др. систем.

ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ, НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВⁱⁱ

Енакиева Ю.Ю.,¹ Жигилева Е.А.,² Синельщикова А.А.,¹ Чернышев В.В.,^{1,2}
Сенчихин И.Н.,¹ Коваленко К.А.,³ Стенина И.А.,⁴ Ярославцев А.Б.,⁴
Горбунова Ю.Г.,^{1,4} Цивадзе А.Ю.^{1,4}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071; E-mail:
yulia.enakieva@gmail.com

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
СО РАН, проспект Академика Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т,
д. 31, Москва, 119991, Россия

Каркасные полимеры, стабилизированные водородными связями, обладают высокой кристалличностью, простой процедурой синтеза и легкостью регенерации, что открывает перспективы создания на их основе новых функциональных материалов, в том числе материалов с высокой протонной проводимостью. Порфиринилфосфонаты, используемые в качестве органического лиганда, способны образовывать многочисленные водородные связи, что в сочетании с настраиваемыми физико-химическими свойствами макроцикла может существенно улучшить данную характеристику материалов.¹

В докладе будут представлены подходы к получению новых органических каркасов, стабилизированных водородными связями, на основе порфиринилфосфонатов различного строения. Подробно будут исследованы структура, термическая и химическая стабильность образующихся материалов, а также зависимость значения протонной проводимости таких систем от числа и положения фосфонатных групп на периферии порфирина и природы металла-комплексообразователя. Кроме того, будет продемонстрировано влияние условий проводимой пост-синтетической модификации материала на его строение и физико-химические свойства.

[¹] Zhigileva E.A., Enakieva Yu.Yu. et al. Dalt. Trans, 2023. 52 (24). 8237-8246.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ 1,8-НАФТАЛИМИДА ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Александрова А.В.¹, Панченко П.А.², Селектор С.Л.¹

¹ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28.

Предварительная организация молекул на различных поверхностях для получения материалов с заданными функциональными свойствами представляет большой интерес. Ранее [1] нами была показана возможность катион-индуцированной предорганизации молекул краун-содержащего гемицианинового красителя (HCS) в ультратонких пленках, позволившей повысить эффективность связывания катионов ртути на несколько порядков. Представляло интерес изучить возможность применения разработанного подхода на других системах. В качестве объекта исследования было выбрано дифильное производное 1,8-нафталимида (NIC), имеющее аналогичный с HCS краун-эфирный заместитель, но другую хромофорную часть (Рис. 1).

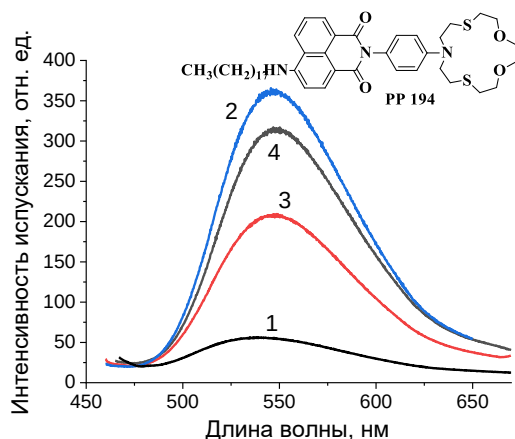


Рис. 1. Спектры флуоресценции пленок ЛБ из монослоя NIC, сформированного: (1) на деионизированной воде; (2) на субфазе 0,1 mM $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$; (3) на деионизированной воде с введением $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ под монослой, предварительно сжатый до давления 15 мН/м; 4) на субфазе 1 mM $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ с введением $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ под монослой, предварительно сжатый до давления 15 мН/м

Методом Ленгмюра-Блоджетт из монослоев NIC, сформированных в различных условиях, получены пленки (ПЛБ) и зарегистрированы спектры их флуоресценции (Рис. 1). Как видно из рисунка, пленки NIC, перенесённые с деионизированной воды, обладают низкой интенсивностью испускания (Рис. 1 (1)). Разгорание флуоресценции, обусловленное комплексобразованием с катионами Hg^{2+} , наиболее выражено для ПЛБ, полученных из двух монослоев - сформированного на субфазе, содержащей $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 1 (2)), а также перенесённого с субфазы с катионами бария, в которую под предварительно сжатый монослой вводили перхлорат ртути (Рис. 1 (4)). Полученные данные свидетельствуют о том, что и в случае NIC импринтиновая предорганизация, при которой катионы Ba^{2+} в субфазе, используются для специфического упорядочивания отдельных макромолекул на межфаз-

ной поверхности, способствует улучшению связывания ртути.

[1] A. Aleksandrova, V. Matyushenkova, A. Shokurov, S. Selektor, "Subnanomolar Detection of Mercury Cations in Water by an Interfacial Fluorescent Sensor Achieved by Ultrathin Film Structure Optimization," *Langmuir*, 2022, v. 38, 30, pp. 9239–9246.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00037

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В 2D СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ

Аракчеев А.В.^{1,2}, Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь 9, 125047

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071; E-mail: pcss_lab@mail.ru

Фотоиндуцируемые переключения в молекулах, сопровождающиеся изменением физико-химических характеристик организованных ансамблей на основе таких фотоактивных соединений, представляют особый интерес для исследователей благодаря перспективности использования таких систем в качестве активных модулей устройств молекулярной электроники.

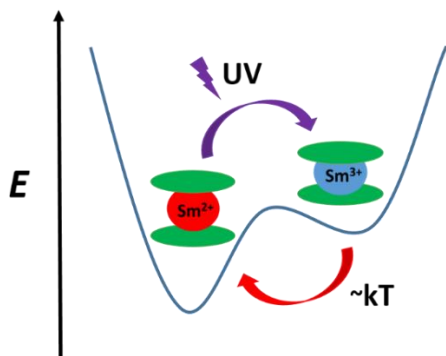


Рис. 1 Энергетический ландшафт редокс-изомерного равновесия $\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ на поверхности раздела воздух/вода.

В данной работе впервые показана возможность фотоиндуцируемой редокс-изомеризации бис-[тетра-(15-краун-5)-фталочцианината] самария $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ в монослоях Ленгмюра и плёнках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). На основании анализа электронных спектров поглощения монослоя установлено, что при облучении монослоя Ленгмюра $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ на поверхности водной субфазы в полосу Core (365 нм) происходит редокс-изомеризация комплекса. При этом степень окисления металлоцентра

меняется $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Необходимо отметить, что после выключения УФ-лампы происходит темновая релаксация, в течение которой комплекс возвращается в исходное состояние $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ (рис. 1). Показано, что обратный переход может быть ускорен при облучении монослоя в Q-полосу комплекса. Факт фотоиндуцированной редокс-изомеризации подтверждается изменениями поверхностного давления, которые качественно коррелируют с изменением линейных размеров молекулы при редокс-изомеризации.

В работе продемонстрированы редокс-изомерные фотопереключения в ПЛБ $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ под действием УФ-облучения. Изменения физико-химических характеристик плёнок зарегистрированы с помощью UV-Vis спектроскопии, потенциометрии и метода поверхностного плазмонного резонанса. Предложена схема модификации молекулярной архитектуры подобных супрамолекулярных ансамблей, позволяющая ускорить переключения в них под действием света.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00037.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЕЙ ТИПА «D-Π-A» ПУТЕМ ИХ ВКЛЮЧЕНИЯ В ФОСФОЛИПИДНЫЕ АГРЕГАТЫ

Ахмадеев Б.С.¹, Ретюнская О.О.², Калинин А.А.¹, Кацюба С.А.¹,
Мустафина А. Р.¹, Синяшин О. Г.¹

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

² Казанский (Приволжский) Федеральный университет, г. Казань, ул.
Кремлевская, дом 18; E-mail: bulat_ahmadeev@mail.ru

В настоящей работе представлена супрамолекулярная оптимизация бислойных агрегатов на основе красителей с целью создания сенсорной платформы на ионы тяжелых металлов.

Модифицированный метод гидратации тонкой пленки был применен для инкапсулирования структурного ряда красителей типа «D-π-A» (dye) в бислои на основе фосфатидилхолина (PC) и фосфатидилсерина (PS). Обнаружено, что природа фосфолипидов влияет на люминесцентные свойства молекул красителя, допированных в бислои. Показано, что инкапсуляция красителей в PC не приводит к проявлению люминесцентного отклика в присутствии ионов d-металлов при 298K, однако при их нагреве до 303K наблюдается тушению люминесценции в присутствии Cu^{2+} .

Допирование молекул красителя в бислои на основе PS обеспечивает оптимальную упаковку для проявления люминесцентного отклика. В результате, системы на основе PS-dye в ряду d-металлов проявляют отклик только на ионы Cu^{2+} .

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ АДсорбЦИИ ПРИ ИОННОМ НАСЛАИВАНИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Балдина А.А., Скорб Е.В.

*Университет ИТМО, научно-образовательный центр инфохимии,
Санкт-Петербург, Ломоносова 9; E-mail: aabaldina@itmo.ru*

Разработка сенсорных покрытий как важных сенсорных элементов, сочетающих в себе функциональность, простоту, химическую и физическую стабильность, играет важную роль в тенденциях развития электрохимических сенсорных систем. Полиэлектrolитные структуры могут быть использованы в структуре электрохимических сенсоров для включения различных материалов в чувствительные слои. Эти материалы могут повышать чувствительность и избирательность системы.

Работа посвящена изучению физико-химических процессов адсорбции белковых структур на углеродных подложках, модифицированных полиионными сборками.

В этом исследовании было обнаружено, что полиэлектролиты могут улучшить обычную систему иммуноферментного анализа (ИФА) по сравнению с традиционной системой ИФА из-за значительного блокирования адсорбции реагента за счет электростатических взаимодействий между полиэлектролитами и антителом. Было также показано, что полиэлектролиты эффективно подавляют неспецифическую адсорбцию вторичного антитела, что приводит к более высокой чувствительности при обнаружении антигена.

Изучение процессов адсорбции фермента на различных положительно заряженных полиэлектролитах показало, что на разветвленном полиэлектролите, полиэтиленимине, количество адсорбированных молекул было выше, чем на линейном полиаллиламингидрохлориде. В исследовании было продемонстрировано, что иммобилизация фермента в процесс полиэлектролитной сборки увеличивает скорость ферментативной реакции окисления мочевой кислоты, за счет эффекта «краудинга», по сравнению с ковалентно пришитым ферментом.

С точки зрения простоты и универсальности полиионная сборка полиэлектролитов имеет наилучшие перспективы для функционализации поверхности. В работе систематизируется анализ влияния углеродной подложки различной морфологии на адсорбцию полиэлектролитов и представлен подход к ее функционализации для создания аналитических систем.

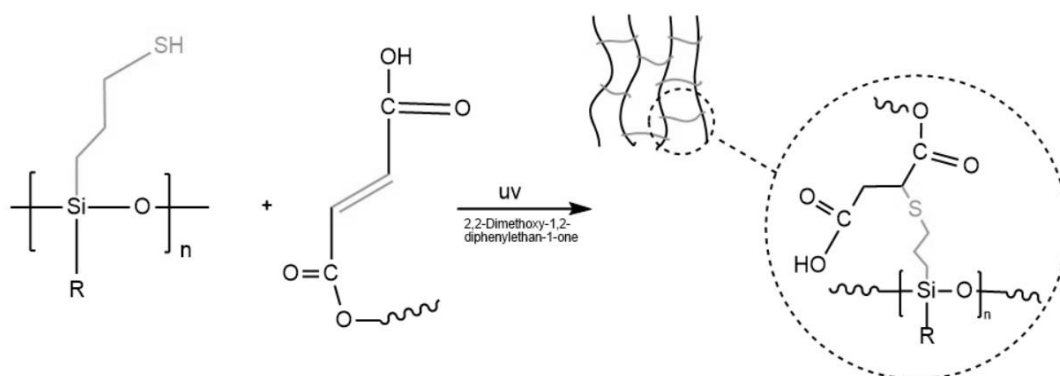
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Баранова К.С., Голубев А.А., Солдатов М.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

В настоящее время одним из наиболее распространённых типов синтетических плёнообразующих веществ являются модифицированные олигоэфиры. Алкидные олигомеры обладают рядом уникальных свойств, среди которых совместимость с большим количеством других плёнообразующих веществ. В связи с растущим спросом на материалы на основе алкидных олигомеров возникает необходимость в разработке новых способов модификации, позволяющих расширять специальные свойства таких плёнообразующих систем. Одними из таких перспективных систем являются алкид-силоксановые олигомеры, в которых содержание кремнийорганической составляющей способно повысить химическую и термическую стойкости получаемых в дальнейшем покрытий.

В данной работе используется 3-меркаптопропилсилсесквиоксан, способный отвердить алкидный олигомер за счёт химического взаимодействия двойных связей алкидного олигомера и меркапто-групп олигоорганосилоксана.



В ходе работы было исследовано влияние различных режимов отверждения и соотношений исходных олигомеров на характеристики отверждённых покрытий. В результате было выявлено, что полученная система способна отверждаться за счёт воздействия УФ-излучения, а также была получена закономерность изменения измеряемых свойств.

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ДОПАНТА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Кувшинов Г.В.¹, Батракова А.А.¹, Монахов Л.О.¹

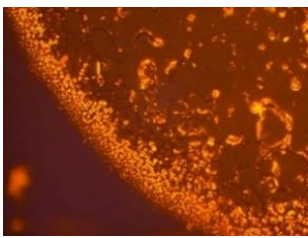
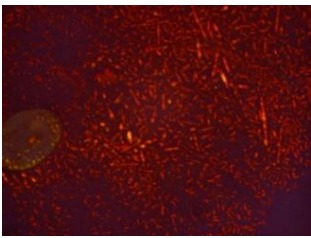
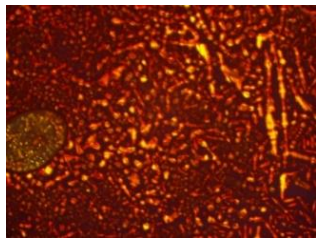
¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

Целью работы явилось изучение мезоморфных свойств приготовленных стационарных фаз на основе 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензола (ГЭОФАБ) – μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-н-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe).

В Таблице 1 приведены температурные характеристики фазовых переходов смесей на основе ЖК и μ -ОТМТАР-Fe, а также текстуры определенных фазовых переходов.

Таблица 1.

Температуры фазовых переходов

ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe
С 127 N 145 I	С 132 N 144 I	С 137 N 144 I
		
Фазовый переход смеси из изотропно-жидкого состояния в нематическую фазу	Фазовый переход смеси из нематической фазы в смектическую	Фазовый переход смеси из нематической фазы в смектическую

Мезоморфные свойства чистых ЖК были изучены ранее. Однако добавление μ -ОТМТАР-Fe дает интересные результаты. В первую очередь концентрация добавки выбиралась таким образом, чтобы не дестабилизировать мезофазу. Поэтому выбраны были оптимальные концентрации в 1-5%, в отдельных случаях были рассмотрены концентрации и выше. Следует отметить, что возникающие мезофазы в приведенных смесях являются достаточно термически стабильными. Это может быть обусловлено возникновением водородных связей, специфических взаимодействий и взаимодействий между ЖК и μ -ОТМТАР-Fe, а также образованием супрамолекулярных цепочечных структур.

В дальнейшем описанные смеси будут также проверены на предмет структурной и хиральной селективности, а также сравнены между собой в условиях газо-мезофазной хроматографии.

НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ SPAN 80: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

Бурмакина Д.Д.

*Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3; E-mail: d.burmakina@g.nsu.ru*

Наночастицы металлов представляют интерес во многих областях науки и производства, в особенности в различных электронных приложениях. Самым популярным методом их получения является микроэмульсионный синтез. Динамическая структура обратномилллярных нанореакторов позволяет получать практически монодисперсные наночастицы заданного размера и формы. Однако серьезным недостатком этого подхода является сложность получения органонозолей с высоким содержанием металла. В связи с чем, выделение высококонцентрированных органонозолей из микроэмульсионных систем представляется перспективным развитием данной методики. Цель работы заключалась в получении и характеристике наночастиц золота, стабилизированных неионным ПАВ Span80 в *n*-декане и проводящих пленок на их основе. По литературным данным этот ПАВ широко используется для заряжения наночастиц по кислотно-основному механизму. Поэтому задачами данного исследования также было исследование влияния добавок соляной и олеиновой кислот на электрокинетический потенциал наночастиц.

Наночастицы золота получали при помощи классического микроэмульсионного синтеза при варьировании соотношения объемов водной и органической фаз. В качестве восстановителя использовали моногидрат гидразина. Синтез был осуществлён с высоким выходом при содержании водной фазы до 7% об. При больших объёмах водной фазы образуется гель. Кислотный фон водной фазы (1-9 М HCl) не влиял на электрокинетический потенциал наночастиц, добавки олеиновой кислоты (до 50% мольных) незначительно его увеличивали. Концентрат наночастиц золота получали методами центрифугирования и неводного электрофореза. Электрофорез был более эффективен. Пленки получали путем нанесения концентратов на стеклянную подложку концентрата с последующей термической обработкой при 200-250°C. Электропроводность пленок была определена при помощи четырёхконтактной схемы, топология пленок была исследована методом атомно-силовой микроскопии.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРАТЕГИЯ СОЗДАНИЯ ДЕКОРИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ТРАНСПОРТА ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОЗГ

Васильева Э.А., Кузнецова Д.А., Кушназарова Р.А., Амерханова С.К., Волошина А.Д., Зуева И.В., Петров К.А., Низамеев И.Р., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова 8; E-mail: vasilevaelmira@mail.ru*

Интраназальный способ введения лекарств является одним из эффективных методов лечения заболеваний головного мозга благодаря возможности избежать прохождения гематоэнцефалического барьера. Покрытие липосом хитозаном является многообещающей стратегией их модификации, обеспечивающей удерживание наноконтейнеров в носовой полости и пролонгированный транспорт гидрофильных молекул в мозг. В связи с этим разработана методика получения наноразмерных хитосом на основе фосфатидилхолина и катионного полимера гликоль хитозана (ГХ). Оптимизирован состав наноконтейнеров, проведен анализ физико-химических характеристик (гидродинамический диаметр, дзета-потенциал, индекс полидисперсности), биологических свойств липосом и хитосом. Произведена загрузка гидрофильного флуоресцентного зонда – родамина Б (RhB) в оптимизированные композиции. Нанесение полимера на поверхность липосом привело к росту размеров частиц от 100 до 150-1300 нм, а дзета-потенциала от -70 до +50 мВ в зависимости от концентрации ГХ. Методом просвечивающей электронной микроскопии продемонстрировано формирование частиц сферической формы и хорошее согласие с данными метода динамического светорассеяния. Для хитосом показано отсутствие цитотоксичности в отношении раковых *M-HeLa* и здоровых *Chang liver* клеток, а гемолитическая активность проявляется лишь при высоких концентрациях компонентов. Эффективность инкапсулирования RhB в хитосомах составила около 80% что на 20-25% выше, чем в исходных липосомах. Хитосомы, содержащие RhB, обладают повышенной клеточной интернализацией. Методом спектрофотометрии было показано, что за 7 часов наблюдается почти полное (97%) высвобождение RhB из липосом, а из хитосом – лишь 70 %, что указывает на характер замедленного высвобождения. По фотографиям срезов мозга крыс, полученным методом конфокальной микроскопии, установлено проникновение хитосом, содержащих RhB, в мозг при интраназальном введении.

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЗО-МЕТАЦИКЛОФАНОВ С КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ГИПОКСИИ

Габдрахманова Ф.Б.¹, Халифа М.А.М.², Чурбанова Е.С.², Клешина С.Р.¹, Миронова Д.А.², Бурилов В.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, ул. Академика Арбузова, 8

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1; E-mail: kleo-w@mail.ru

Явление гипоксии сопутствует развитию многих патологических состояний в организме человека, а также является показателем агрессивности опухолей. В свою очередь, условия гипоксии приводят к усилению активности многих восстановительных ферментов в клетках. Восприимчивость азосвязи к восстановлению азоредуктазой легла в основу разработки методов визуализации гипоксии. В данной работе был предложен подход, который заключается в разработке супрамолекулярных систем, основанных на взаимодействии хозяин-гость между азопроизводным метациклофана и красителем (схема 1). Комплексообразование с азопроизводным приводит к тушению флуоресценции красителя. В условиях гипоксии азогруппы макроцикла восстанавливаются до аминогрупп, что приводит к высвобождению красителя и восстановлению интенсивности флуоресценции.

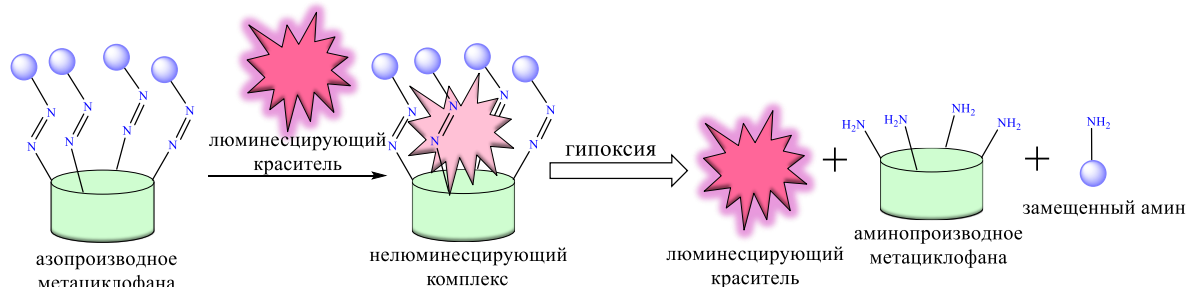


Схема 1.

Для реализации данного подхода был осуществлен синтез политопных лигандов на основе трех макроциклических платформ: каликс[4]арена [1], тиакаликс[4]арена [2,3] и [1.1.1.1]метоциклофана, функционализированных азофрагментами по верхнему и по нижнему ободам. Методами люминесцентного и УФ-титрования показано, что полученные азо-производные образуют комплексы хозяин-гость с катионными красителями.

[1] Mironova D., Burilov V., Galieva F., et al. *Molecules*, **2021**, 26, 5451.

[2] Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z., et al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.

[3] Gabdrakhmanova F.B., Churbanova E.S., Khalifa M.A., et al. *Molbank*, **2023**, 2023(1), M1570.

СРАВНЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА Е6 В МОДЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ

Данилова Д.К.¹, Островерхов П.В.², Селектор С.Л.¹, Грин М.А.²

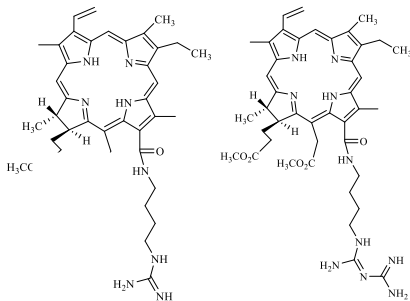
¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА - РТУ, 119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86*

Исследование изменений структуры монослоёв в процессе их фотосенсибилизированной деградации представляет большой интерес и ведется в рамках разработки методов испытаний новых агентов для фотодинамической терапии (ФДТ). Метод ФДТ основан на введении в организм фотосенсибилизатора (ФС), облучение которого светом с длиной волны, соответствующей одной из полос поглощения ФС, приводит к генерации активных форм кислорода, разрушающих злокачественные новообразования. В качестве объектов исследования в работе выбраны гуанидиновое (Gua) и бигуанидиновое (biGua) производные хлорина е6 (рис.1), а для получения модельной мембраны использовали хорошо изученный липид 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (POPC).

Рис. 2. Структурные формулы

(а) (Gua), (б) biGua



Методом Ленгмюра-Блоджетт из монослоев POPC, в состав которых включены Gua или biGua, получены плёнки на твёрдых подложках (слюда), и при облучении их светом с длиной волны $\lambda=650$ нм проведена оценка целостности липидного слоя методом краевого угла смачивания. Показано, что облучение плёнок, содержащих оба ФС, приводит к падению значения контактного угла уже при 10 минутах экспозиции. Причём в случае biGua процесс разрушения идёт быстрее. Плёнки из индивидуального монослоя липида не разрушаются и при длительном облучении. Кроме того, для сравнения эффективности ФС разработана новая экспресс-методика, основанная на регистрации изменений поверхностного давления ленгмюровского монослоя липида, содержащего ФС, при облучении на водной субфазе. При облучении монослоёв POPC, содержащих Gua или biGua, зарегистрировано значительное падение поверхностного давления, что говорит о разрушении монослоёв, в то время как для тех же монослоёв без облучения, как и для индивидуальных монослоёв POPC при облучении, поверхностное давление падает незначительно. Результаты, полученные двумя методами, свидетельствуют о том, что фотосенсибилизирующее действие biGua значительно лучше, чем Gua, а также подтверждают применимость метода регистрации давления при облучении монослоёв Ленгмюра для экспресс-сравнения эффективности ФС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант № 23-73-01276.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ 1,2-ДИПАЛЬМИТОИЛА-SN-ГЛИЦЕРО-3-ФОСФОХОЛИНА И СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дегтярева В.А.¹, Любимов А.В.², Зайченко Н.Л.², Райтман О.А.^{1,3}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

² ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4

Клеточная мембрана является сложным белково-липидным комплексом, выполняющим рецепторные, матричные, энергетические и барьерные функции в живых организмах. Благодаря барьерной функции нежелательные вещества не могут проникать внутрь клетки. В настоящее время актуальной задачей супрамолекулярной химии является разработка методов модификации клеточных мембран, для обеспечения возможности доставки лекарственных препаратов непосредственно в живую клетку. Одним из способов такой модификации является введение в мембрану фоточувствительных молекул, которые под действием света могут менять фазовое состояние липидного слоя. Монослои Ленгмюра из фосфолипидов представляют собой удобные модельные системы для изучения свойств биологических мембран, а введение в них дифильных спиросоединений, способных при облучении менять свою конформацию, позволяет исследовать влияние света на физико-химические характеристики таких объектов. В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию физико-химических и фотомеханических свойств смешанных монослоев Ленгмюра из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC) и дифильных спиросоединений. Впервые сформированы смешанные монослои на основе DPPC, спиропирана SP1 и спиронафтоксазина SNO-18 в различных соотношениях, и проведено их сравнительное изучение. Установлено, что бинарные смеси DPPC со спиропиранами и спирооксазинами образуют стабильные монослои, фазовыми переходами в которых можно управлять с помощью света. Показано, что облучение мономолекулярной пленки фосфолипида, содержащей 10% фотохрома, позволяет перевести ее в жидко-конденсированное состояние при давлении 15 мН/м. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования фотохромных спиросоединений для управления проницаемостью биологических мембран с помощью световых воздействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

ФОТОАКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Ибрагимова А.А.¹, Коновалова Н.В.², Масталиева В.А.³, Неплох В.В.^{3,4}

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

²МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва

³Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург,

Россия ⁴Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; E-mail: sir.ar324@gmail.com

Порфирины обладают уникальными химическими и фотофизическими свойствами, в связи с чем создание новых материалов на их основе для нелинейной оптики вызывает повышенный интерес. Известно [1], что нецентросимметричные порфирины способны к генерации второй гармоники (ГВГ) – нелинейно-оптическому процессу, который позволяет визуализировать ближнее ИК-излучение в видимом диапазоне. Нами было предложено диспергировать порфирины в силиконовые мембраны на основе нитевидных нанокристаллов. Ранее мембраны на основе фосфида галлия показали высокую интенсивность генерации второй гармоники [2].

Для изготовления мембран и предварительных исследований их способности к ГВГ были выбраны 2 образца нанокристаллов: S491 (25 мкм – GaAs) и S561 (18 мкм – GaPAs), и синтезированы производные тетрафенилпорфирина, содержащие функциональные нитро- (TPP-NO₂) и аминогруппу (TPP-NH₂).

Мембраны изготавливали по методике, описанной в работе [2]. Для диспергирования порфиринов использовали два метода: внесение в объем полимера и нанесение на поверхность нанокристаллов.

По результатам предварительных фотофизических исследований мембрана с диспергированным TPP-NO₂ показала однородное свечение при 490-510 нм и высокую интенсивность ГВГ при облучении фемтосекундным лазером с длиной волны 1010 нм. Основываясь на этих данных, был получен ряд металлокомплексов тетрафенилпорфирина с электроноакцепторными группами (TPP-NO₂ и TPP-Br) с катионами Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, для создания на их основе фотоактивных мембран.

Литература

[1] A. Khadria, et al. Porphyrin Dyes for Nonlinear Optical Imaging of Live Cells // *iScience* 4. 2018, 06, 153–163.

[2] V. V. Fedorov, et al. Gallium Phosphide Nanowires in a Free-Standing, Flexible, and Semitransparent Membrane for Large-Scale Infrared-to-Visible Light Conversion // *ACS nano*. 2020, 14, 10624–10632.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, РАЗЛАГАЕМЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Карпова Е.А.¹, Медынская А.В.¹, Заргарагоян Г.А.¹, Солдатов М.А.¹

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

Некоторое время назад полимеры, склонные к гидролитической деструкции, не вызывали повышенного интереса научного сообщества, однако с развитием тканевой инженерии, систем доставки лекарственных средств и вакцин, их ценность была пересмотрена. С каждым годом все больше исследований затрагивают тематику применения полимерных материалов в качестве биосенсоров, медицинских препаратов, носителей БАВ и др. Был разработан, подготовлен и испытан широкий спектр полимеров систем, начиная от традиционных систем доставки лекарств и заканчивая супрамолекулярными системами и многокомпонентными ЛС [1].

Одними из самых распространенных и хорошо изученных полимеров в области практической медицины являются кремнийсодержащие материалы [2]. В частности, пористые материалы на их основе отличаются биосовместимостью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, термической стабильностью, невысокой стоимостью, высоким отношением площади поверхности к объему, а также возможностью регулирования размеров получаемых частиц. Однако одним из основных ограничений силоксанов для применений в области контролируемой доставки лекарственных средств является низкая биоразлагаемость.

Решением вопроса является создание сшитых пористых гибридных фосфазен-силоксановых материалов. Главными преимуществами применения фосфазенов являются биосовместимость и возможность регулирования скорости гидролитической деструкции, продуктами которой является буферная смесь малотоксичных продуктов: фосфатов и аммонийных солей ($\text{pH} \approx 7$) [3].

В данной работе были проанализированы адсорбционно-десорбционные свойства материалов на основе гексахлорциклотрифосфазена и октатетраметиламмоний силиката в водных средах с различным значением водородного показателя среды.

Список литературы:

1. Polyphosphazenes for biomedical applications / ed. A. K. Andrianov. – Hoboken, N.J : Wiley. 2009. – 462 p.
2. Facile and simple preparation of pH-sensitive chitosan-mesoporous silica nanoparticles for future breast cancer treatment / W. T. Liu [et al.] // Express Polymer Letters. – 2015. – V. 9. – № 12. – P. 1068-1075.
3. Degradable covalently-linked siloxane-phosphazene polymer for drug loading and releasing / A. I. Chernysheva [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2023. – V. 182. – P. 105491.

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ

Козин Е.С.¹, Митянов В.С.¹, Кутасевич А.В.¹,
Спицын Н.Ю.¹, Райтман О.А.^{1,2}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

² ИХФ РАН, ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, Россия.

В настоящее время изучение физико-химических и фотофизических характеристик спиропиранов является актуальной задачей, благодаря широкому применению соединений этого класса в фотонике, сенсорике, фотовольтаике и т.п. Особое внимание уделяется исследованию свойств новых дифильных производных этих органических фотохромов вследствие их способности формировать высокоорганизованные двумерные структуры на границе раздела фаз, которые могут быть использованы в качестве рабочих элементов молекулярных переключателей и машин, ультратонких фототрансформирующих покрытий, наноразмерных светофильтров и др. Характерной особенностью спиропиранов является возможность тонкой настройки их спектральных характеристик и кинетических параметров фотореакций путем введения электронодонорных или акцепторных заместителей в различные положения молекул. Вместе с тем, известным фактом является ухудшение функциональных свойств фоточувствительных соединений при модификации их длинноцепочечными радикалами. В связи с этим основной целью настоящей работы является изучение влияния модификации метильной группой индолинового кольца 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] (SP1) на физико-химические и фотофизические характеристики фотохрома. Проведено сравнительное исследование фотохромных, сольватохромных и люминесцентных свойств SP1 и его производного 1'-гексадецил-3',3'-диметил-5'-метил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола]. Выявлено, что оба соединения обладают отрицательным сольватохромизмом, заключающемся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы при увеличении полярности растворителя. Показано, что введение метильной группы в положение 5' индолинового кольца смещает максимум поглощения открытой формы спиропирана на 3 нм, в то время как максимум испускания в красной области спектра сдвигается на 5 нм. Кинетические характеристики реакций фотоокрашивания и темнового обесцвечивания при введении метильной группы практически не меняются. Таким образом показано, что модификация электронодонорной группой инолиновой части спиропирана позволяет тонко настраивать спектральные и люминесцентные свойства дифильных спиропиранов без изменения кинетических характеристик их фотореакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

ПОЛУЧЕНИЕ КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТЫХ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

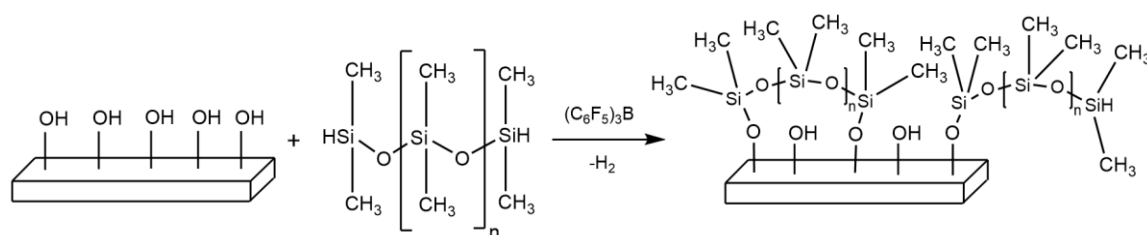
Консурова С.А., Агеенков А.Д., М Солдатов.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

В настоящее время активно развивается направление химической модификации полимерных покрытий. Одним из видов модификации является поверхностная химическая модификация, которая заключается в химической реакции модифицирующего агента с функциональными группами, находящимися на поверхности отверждённого покрытия. В результате такой модификации изменяются лишь поверхностные свойства покрытия и не затрагиваются его объёмные свойства.

Кремнийорганические соединения обладают ценным рядом характеристик, таких как повышенные термическая и химическая стойкости, а также низкая поверхностная энергия. Благодаря этим свойствам кремнийорганические соединения способны улучшить эксплуатационные свойства большого количества полимерных покрытий.

В данной работе рассматривается получение ковалентно-привитых кремнийорганических монослоёв на поверхности органических полимерных покрытий. Объектом исследования является модельная система отверждённого полимерного покрытия, модифицированного α,ω -дигидридолигодиметилсилоксанами различной длины цепи по реакции Пирса-Рубинштейна, заключающейся во взаимодействии реакционноспособных атомов водорода олигоорганосилоксана с гидроксильными группами покрытия.



Эффективность модификации подтверждена РФЭС. Толщина привитого монослоя охарактеризована методом эллипсометрии. По результатам исследований было оценено влияние олигоорганосилоксанов на поверхностные свойства получаемых покрытий, а также исследовано влияние длины цепи на данные свойства.

ПЕРЕСБОРКА ВЕЗИКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, ИНИЦИИРОВАННАЯ ВНЕШНИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ, И СОЗДАНИЕ ИНЖЕНЕРНЫХ ВЕЗИКУЛ

Крылов Д.И., Ермакова Е.В., Арсланов В.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

E-mail: da.krylov228@yandex.ru

Везикулярные структуры (липосомы, ниосомы и др.) представляют собой уникальные нанообъекты, исследования которых в основном направлены на решение проблем адресной доставки лекарств. В настоящее время везикулярные системы на основе ниосом, структурными единицами которых являются молекулы неионогенных поверхностно-активных веществ, представляют собой наиболее перспективные платформы для решения широкого круга актуальных фундаментальных и прикладных задач [1]. Изучение влияния внешних стимулов на поведение ниосом при их получении, а также трансформаций структуры везикул при их функционировании является одной из первоочередных задач, определяющих создание стабильных везикулярных систем. В связи с этим в настоящей работе рассмотрены процессы разрушения этих «мягких» коллоидных частиц при значительных энергетических нагрузках, приводящие к неконтролируемому высвобождению инкапсулированного вещества из водного ядра везикул в дисперсионную среду.

Показано, что дефрагментированные ниосомы способны пересобираются с образованием дисперсий частиц, характеристики которых, включая эффективность заполнения полезным грузом, отличаются от характеристик исходных ниосом. Определены механизмы процессов разрушения и пересборки везикулярных структур и на этой основе разработаны стратегические подходы, направленные на решение проблемы утечки целевого компонента из компартов ниосом различной липофильности.

Полученные результаты использованы для создания аналитических инженерных везикул, способных селективно определять катионы ртути в водной среде.

1. Arslanov V. V. et al. On the relationship between the properties of planar structures of non-ionic surfactants and their vesicular analogues–Niosomes //Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Т. 640. – С. 281-295.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение №075-15-2020-782.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЖК И МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ДОПАНТА В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кувшинов Г.В.¹, Батракова А.А.¹, Монахов Л.О.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

Целью работы явилось изучение сорбционных свойств приготовленных стационарных фаз на основе 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензола (ГЭОФАБ) – μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe).

Соединения были синтезированы по известным методикам, были соответствующим образом очищены и подготовлены заранее.

Стационарные фазы были приготовлены с различным содержанием макроциклической добавки – 1, 5 и 15% от массы ЖК.

Сорбционные свойства оценивали по фактору разделения (селективности), являющимся отношением приведенных времен удерживания пар сорбатов.

В результате газохроматографического эксперимента выявлено, что все исследуемые стационарные фазы проявляют достаточно высокую селективность по отношению к структурным изомерам и умеренную селективность по отношению к энантиомерам. Оптимальной концентрацией макрокомплекса для разделения структурных изомеров и соединений разных классов, но с близкой температурой кипения является концентрация в 5%. При данной концентрации μ -ОТМТАР-Fe наблюдаются наибольшие факторы разделения для 3,4- и 3,5-лутидинов (1,47, 100°C), 4-, 3-пиколинов (1,13, 100°C), 3-пиколина – 2,6-лутидина (1,51, 143°C) и ряда других сорбатов.

Среди энантиомеров наибольшие значения по факторам разделения можно наблюдать на стационарной фазе с 1% μ -ОТМТАР-Fe – (S)-(+)-лимонен – (S)-(-)-лимонен (1,13, 129°C).

Полученные закономерности сорбции отражают влияние добавки μ -ОТМТАР-Fe на межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат-сорбент и непосредственно определяют аналитическое поведение полученных стационарных фаз в условиях газохроматографического эксперимента.

В общем виде полученные сорбенты проявили себя как универсальные изомерселективные сорбенты по отношению к структурным изомерам и некоторым оптически активным изомерам и могут быть рекомендованы для использования в единой системе химического анализа.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЛОЯ БОР-ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА/ВОЗДУХ

Макшанова А.О.¹, Усольцев С.Д.², Райтман О.А.^{1,3}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

² ИГХТУ, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

³ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4

Бор-фторидные комплексы дипиррина (BODIPY) являются перспективным классом люминофоров, представители которого, как правило, обладают высокими коэффициентами молекулярной экстинкции, значительными квантовыми выходами люминесценции, а также узкими максимумами поглощения и испускания с тонко настраиваемым положением. Фотофизические характеристики BODIPY зависят от параметров локального окружения молекулы, в результате чего с помощью структурной модификации можно добиваться чувствительности соединения к присутствию различных аналитов, полярности, pH окружения и многих других характеристик. В связи с этим основной целью настоящей работы является исследование поведения BODIPY C-10 на границе раздела воздух/вода, а также изучение свойств монослоев этого соединения в индивидуальном состоянии и при смешивании с технологически и биологически релевантными ПАВ.

Показано, что BODIPY C-10 не способен формировать истинные монослои на поверхности воды: в системе образуются агрегаты J-типа, ухудшающие фотофизические свойства люминофора. Использование различных ПАВ в качестве разбавителей позволяет сформировать на водных субфазах стабильные мономолекулярные пленки на основе бордипиррина. Изучено влияние состава матрицы из ПАВ на физико-химические и фотофизические характеристики смешанных монослоев. Выявлено, что различные сурфактанты в разной степени повышают устойчивость монослоя, а варьирование молекулярным соотношением BODIPY:ПАВ позволяет регулировать давление фазовых переходов и коллапса в двумерной системе. Установлено, что введение ПАВ препятствуют агрегации люминофора в монослоях, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности флуоресценции пленок в несколько раз.

Полученные результаты открывают широкие перспективы использования борфторидных комплексов дипиррина в качестве рабочих элементов наноразмерных светоизлучающих устройств, хемосенсорных систем, элементов фотопереклюателей и т. п.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЛАТЕРАЛЬНЫМ СЖАТИЕМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ И ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ

Мамонов М.Д.¹, Аракчеев А.В.^{1,2}, Куцыбала Д.С.², Кройтор А.П.²,
Дмитриенко А.А.², Мартынов А.Г.², Бирин К.П.², Селектор С.Л.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4

Изменение спинового состояния металлоцентра в комплексных органических соединениях (спин-кроссовер) представляет особый фундаментальный и практический интерес из-за перспектив применения подобных соединений в устройствах молекулярной электроники и спинтроники. Ранее было показано, что при латеральном сжатии в смешанных монослоях тетрапиррольных комплексов Ni и Ru наблюдается обратимое изменение электронных спектров поглощения (ЭСП) монослоя, характерное для спин-кроссовера атома Ni в порфиринате [1].

В данной работе были исследованы смешанные монослои эквимольного состава краун- и третбутилзамещённого бипиразинфталоцианинатов рутения $[(\text{Cr})_4\text{Pc}]\text{Ru}(\text{Pyz})_2$ и $[(\text{t-Bu})_4\text{Pc}]\text{Ru}(\text{Pyz})_2$ с карбоксилированным тетрафенилпорфирином никеля(II) (NiTCPP) и с его фторированным аналогом $\text{NiTF}_{20}\text{PP}$ соответственно (системы **I** и **II**). Пары для смешанных монослоёв отличаются степенью акцепторности заместителей у тетрапиррольных макроциклов, которая выше, чем в системе, описанной в [1], и растёт при переходе от **I** к **II**. При сжатии монослоя **I** до 40 мН/м в его спектрах поглощения, как и в работе [1], наблюдается длинноволновое смещение полосы Core с 417 до 431 нм, что характерно для перехода иона Ni в высокоспиновое состояние. Однако, также, как и ранее [1], в спектре поглощения плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перенесённой из этого монослоя при давлении 40 мН/м, длинноволновая компонента полосы Core отсутствует. Спектры поглощения монослоя системы **II** при сжатии демонстрируют появление нового пика 436 нм с сохранением изначального пика полосы Core 410 нм. Соотношение компонент полосы Core, может быть интерпретировано, как соотношение содержания в монослое комплексов с разным спиновым состоянием. Интересно, что в спектре поглощения ПЛБ, перенесённой при 40 мН/м, длинноволновая компонента полосы Core сохраняется, что указывает на усиление координационных взаимодействий между компонентами при переходе от системы **I** к **II**.

1. Shokurov A. V. et al. Spin Crossover in Nickel (II) Tetraphenylporphyrinate via Forced Axial Coordination at the Air/Water Interface //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 14. – С. 4155.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00037.

ПИЛЛАР[7]АРЕН, СОДЕРЖАЩИЙ ГИДРОКСИЭТОКСИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА С ПИРЕНОМ

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18; E-mail: lays_9393@mail.ru*

На сегодняшний день одной из актуальных задач современной супрамолекулярной химии является синтез рецепторов селективных по отношению к полиароматическим соединениям [1]. Среди соединений подобного рода особое место занимают пиллар[п]арены. Это класс пара-циклофанов, состоящий из гидрохиноновых звеньев, соединенных в общую макроциклическую систему метиленовым мостиком [2]. Эти соединения обладают уникальными свойствами, такими как: синтетическая доступность, относительно лёгкая функционализация, наличие макроциклической полости и варьирование ее диаметра [3, 4]. Наиболее активное применение находят пентамерные гомологи пиллар[п]аренов. Однако размера полости пиллар[5]арена недостаточно для связывания полиароматических молекул, в связи с чем в представленной работе нами был разработан подход к получению гептамерного гомолога пиллар[п]аренов, содержащего гидроксильные группы и способного образовывать комплексы включения с молекулами пирена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X. L., Cheng F., Zeng X. *Chin. J. Org. Chem.* 2023, 43, 352.
2. Xiao Y. Y., Huang C., Li H., Sun G., Tu M., Sun L., Wang F. *Dyes Pigments* 2023, 210, 111027.
3. Zhang Z., Shao L., Li Z., Yu G., Yang J. *Tetrahedron. Lett.* 2017.
4. Шурпик Д.Н., Назарова А.А., Махмутова Л.И., Кижняев В.Н., Стойков И.И. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020, 1, 97.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант № 22-73-10166.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ЖК И МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ДОПАНТА

Кувшинов Г.В.¹, Батракова А.А.¹, Монахов Л.О.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

Целью работы явилось изучение аналитических свойств приготовленных стационарных фаз на основе 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензола (ГЭОФАБ) – μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe).

Соединения были синтезированы по известным методикам, были соответствующим образом очищены и подготовлены заранее.

Стационарные фазы были приготовлены с различным содержанием макроциклической добавки – 1, 5 и 15% от массы ЖК.

Аналитические свойства оценивали по показателям числа теоретических тарелок – *N* и высоты теоретических тарелок – *H*, являющимися мерой производительности и эффективности стационарных фаз, и которые были получены в результате газохроматографического эксперимента на хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором. Эксперимент проводился при различных температурах колонки, соответствующих фазовым переходам приготовленных смесей.

В результате проведенных экспериментов можно наблюдать, что при малых концентрациях макроцикла межмолекулярные взаимодействия между сорбатами и неподвижной фазой происходят за счет взаимодействий с молекулами ЖК, которые обладают подвижностью и определенного рода упорядоченностью. При повышении концентрации до 5 и даже до 15% μ -ОТМТАР-Fe видно, что акцент взаимодействий смещается. Это выражается в изменении числа теоретических тарелок, удельных удерживаемых объемов и факторов разделения.

Однако емкость изотропных и нематических фаз также различна, и несмотря на то, что при высокой концентрации макроцикла наблюдаются наибольшие значения числа теоретических тарелок для данной стационарной фазы, при сравнении с стационарной фазой, где концентрация допанта низкая, видно, что различия по числу теоретических тарелок достигает разницы в 5-7 раз.

Полученные данные по числу теоретических тарелок позволяют выявить концентрационную закономерность в сорбции при добавлении μ -ОТМТАР-Fe и определить оптимальную концентрацию данной добавки для эффективного разделения структурных и оптических изомеров в условиях газо-мезофазной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: соглашение № 22-73-00057.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОМЕХАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Райтман Е.В.¹, Любимов А.В.², Зайченко Н.Л.², Райтман О.А.^{1,3}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

² ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4

Модификация различных поверхностей для придания им особых свойств и заданной функциональности является важнейшей задачей современной химии и химической технологии. Распространенной практикой является нанесение на твердые подложки ультратонких и наноразмерных пленок с помощью различных методик. Одним из перспективных методов является техника Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая получать высокоорганизованные двумерные материалы практически на любых поверхностях. Интенсивное развитие молекулярной электроники, биомедицины, фотовольтаики обуславливает высокий интерес исследователей к наноразмерным пленкам на основе фоточувствительных соединений. Спиропираны и спирооксазины являются важнейшим классом органических фотохромов благодаря высоким значениям эффективности фотоокрашивания, значительной спектральной разделенности фотопереключаемых изомеров и возможности «тонкой настройки» различных характеристик фотохромного равновесия за счет варьирования молекулярной структуры. В то же время свойства спиросоединений в монослоях Ленгмюра, а также структурные изменения, происходящие в процессе протекающих на поверхности фотореакций, до сих пор остаются неизученными. Использование различных методов исследования на основе синхротронного излучения позволяет изучать структуру тонких пленок, а также механизмы трансформаций, происходящих в монослоях. Запись изотерм сжатия спиросоединений с одновременным использованием методов рентгеновской рефлектометрии, дифракции в скользящей геометрии и оптоволоконной спектрофотометрии показала, что толщина монослоя обратимо меняется при облучении УФ-светом. Данный факт, вкупе с изменением поверхностного давления и ростом полосы поглощения мероцианина, позволил предложить механизм фотомеханического эффекта, обнаруженного в двумерных пленках спиропиранов и спирооксазинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕИОННЫМ ПАВ ECOSURF EH-3

Петроченко С. А.

*Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3; E-mail: s.petrochenko@g.nsu.ru*

Наночастицы являются одним из наиболее популярных объектов современных научных исследований. При уменьшении размеров частиц они могут проявлять новые свойства, которые характерны для объектов квантового мира. Наиболее популярным способом синтеза наночастиц является темплатный синтез, при котором различные супрамолекулярные структуры, например, обратные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), выступают одновременно как реакторы и стабилизаторы. Важной характеристикой наночастиц, которая существенно влияет на устойчивость дисперсной системы, является электрокинетический (дзета-) потенциал.

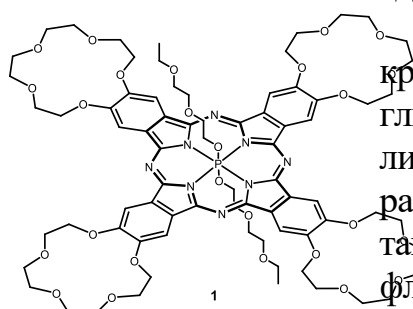
Данная работа была посвящена синтезу и изучению свойств наночастиц серебра, стабилизированных неионным ПАВ Ecosurf EH-3 (оксиэтилированный 2-этилгексанол, среднее число оксиэтильных групп равно трем). Данный ПАВ ранее для получения наночастиц не использовался. Синтез проводился при варьировании концентрации ПАВ и солубилизационной емкости (соотношения объемов водной и органической фаз). Проведён анализ полученных наночастиц методом спектрофотометрии и показано, что в широком диапазоне концентраций ПАВ (70-300 мг/мл) и разной солубилизационной емкостью (1-7% об) выход реакции в виде стабильных наночастиц близок к количественному. Гидродинамический диаметр наночастиц во всех случаях не превышал 100 нм и увеличивался с ростом концентрации ПАВ. Для системы с солубилизационной емкостью 1% электрокинетический потенциал наночастиц составлял около +6 мВ. Остальные системы были исследованы на наличие электрофореза в ячейке конденсаторного типа. Обнаружено, что при увеличении солубилизационной емкости электрофоретическая подвижность частиц снижается. Термической обработкой нанесенных на стеклянную подложку концентратов наночастиц получены плёнки с отдельными проводящими участками, что указывает на перспективность таких концентратов для получения функциональных материалов.

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТА ФОСФОРА (V)

Сафонова Е.А.¹, Половкова М.А.¹, Коломейчук Ф.М.^{1,2}, Акасов Р.А.³,
Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

¹ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, E-mail: safevgal@mail.ru
²ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва, Россия
³ФГБУН Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва,
Россия

Актуальным направлением в химии фталоцианинов является создание эффективных фотосенсибилизаторов с поглощением в области терапевтического окна и обладающих растворимостью в воде. Ранее было показано, что введение атома фосфора (V) в полость фталоцианина приводит к значительному красному сдвигу поглощения и флуоресценции.



В данной работе был получен тетра-15-краун-5-фталоцианинат P(V), содержащий гликолевые фрагменты в качестве аксиальных лигандов (1). Данный комплекс обладает растворимостью как в органических растворителях, так и в воде. Для него было показано наличие флуоресценции в воде в ближней ИК области спектра (744, $\Phi_F=0.08$), а также способность к генерации синглетного кислорода ($\Phi_\Delta=0.39$).

Исследования на клетках карциномы человека показали очень низкую как темновую, так и световую токсичность, что не позволит использовать соединение 1 для фотодинамической терапии рака, однако является перспективным для биополимеризации.

Предварительные тесты показали, что фталоцианинат 1 способствует фотополимеризации ПЭГ и гиалуроновой кислоты. Таким образом в данной работе был разработан эффективный водорастворимый фотосенсибилизатор на основе фталоцианината фосфора (V), который в дальнейшем может быть использован как фотоинициатор для биополимеризации.

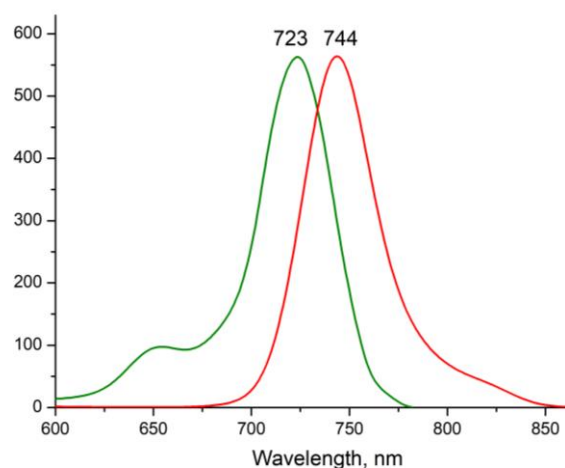


Рис. 1. Спектры поглощения и эмиссии 1 в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 22-23-01078.

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО 3,3-ДИМЕТИЛ-1-ОКТАДЕЦИЛ-1,3-ДИГИДРОСПИРО[ИНДОЛИН-2,3'-НАФТО-[2,1-b][1,4]ОКСАЗИН]-9'-ОЛА В РАСТВОРЕ

Сафонова Ек. А.¹, Любимов А.В.², Спицын Н.Ю.¹, Райтман О.А.^{1,3}

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4

³ИХФ РАН, ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, Россия

Разработка эффективных способов экологического мониторинга, в частности качественное и количественное определение особо токсичных соединений в окружающей среде, не перестаёт оставаться одним из перспективных направлений развития химической промышленности. Существенный вклад в разработку принципов создания детектирующих систем внесли метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт. С развитием ультратонких сенсорных устройств, монослои на основе фотохромных материалов, способных селективно связывать катионы металлов, привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для чувствительных элементов этих систем. Одним из важнейших классов органических фотохромов являются спиро-соединения, в мероцинаниновой форме которых фенолятный атом кислорода обеспечивает координацию ионов некоторых тяжелых, переходных и редкоземельных металлов. Однако хемосенсорные свойства дифильных спиронафтоксазинов до сих пор остаются малоизученными. В связи с этим целью данной работы являлось изучение комплексообразующих свойств дифильного 3,3-диметил-1-октадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO-18) в органических растворителях.

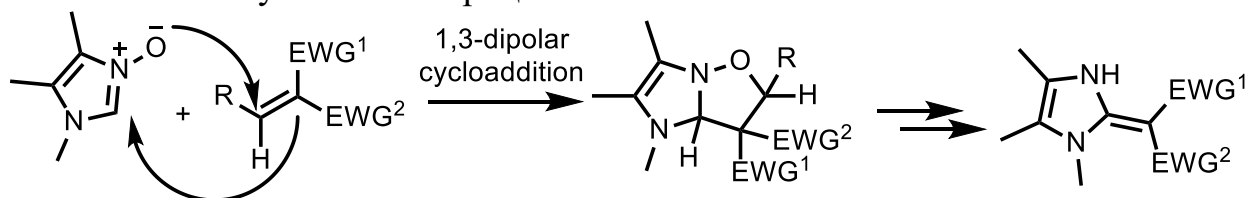
Обнаружено, что в ацетонитриле происходит образование комплексов SNO-18 с катионами алюминия, ртути, меди(II), железа(II) и свинца, сопровождаемое изменением цвета раствора. Особенностью данного взаимодействия является то, что полоса поглощения комплексов фотохрома с Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} находится в области 530 нм, а с Cu^{2+} и Fe^{2+} - в области 480 нм и 460 нм, соответственно. Исследование чувствительности SNO-18 по отношению к указанным ионам показало, что взаимодействие лиганда с металлом начинается при соотношении $\text{L}:\text{Me} = 1:0,5$. Изучены кинетические характеристики комплексообразования. Показано, что реакция подчиняется уравнению первого порядка. Определены константы скорости реакций, периоды полупревращения. Для всех изученных комплексов рассчитаны константы связывания, а также показана возможность управления комплексообразованием с помощью видимого света.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ОКСИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

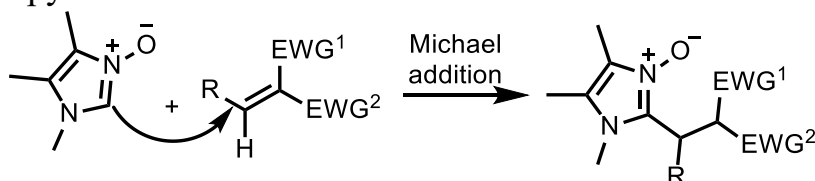
Селивантьев Ю.М., Кутасевич А.В., Уварова Е.С., Митянов В.С.,
Райтман О.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

N-оксиды 2-незамещенных имидазолов проявляют двойственную реакционную способность по отношению электронодефицитным олефинам. Они могут выступать в качестве 1,3-диполей, при этом на первой стадии образуются нестабильные бициклические аддукты, которые претерпевают затем ступенчатый или синхронный распад. Кроме того, само образование бициклического аддукта может быть ступенчатым процессом.



Второй тип реакций, характерный для N-оксидов 2-незамещенных имидазолов, это присоединение по Михаэлю. В этом случае нуклеофильным центром является C2-атом имидазольного цикла. Образующиеся продукты вполне стабильны и не претерпевают дальнейших превращений, если одна из EWG-групп обеспечивает образование прочной внутримолекулярной связи с атомом кислорода N-оксидной группы.



Накопленный экспериментальный материал указывает на то, что направление реакции зависит от природы EWG-групп. Например, если EWG¹ = CN, а EWG² = CN, CO₂Et, азол или азин, то реализуется 1,3-диполярное циклоприсоединение. Однако, если EWG¹ = CN, а EWG² = COAr, то происходит присоединение по Михаэлю.

Было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия реактантов с помощью теории функционала плотности. В качестве модели 1,3-диполярного циклоприсоединения выступала реакция 1,4,5-триметил-1H-имидазол-3-оксида с (Z)-2-бензоил-3-(4-метоксифенил)акрилонитрилом, в качестве модели присоединения по Михаэлю - реакция 1,4,5-триметил-1H-имидазол-3-оксида с 2-(4-метоксибензилиден)малонитрилом.

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ЛИНЕЙНЫХ И СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ

Солдатова А.Е.¹, Шамсутдинова Р.Н.^{1,2}, Цегельская А.Ю.¹,
Монахова К.З.¹, Бурть Е.С.³, Плиско Т.В.³, Бильдюкевич А.В.³, Кузнецов А.А.¹

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколо-
пова (ИСПМ РАН), Москва, РФ*

² *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, РФ*

³ *Институт физико-органической химии Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, сочетающих уникаль-
ные свойства: высокие термические характеристики, механические свойства,
фото-, радиационную стойкость, возможность использования в экстремальных
условиях. Одним из перспективных направлений использования ПИ является
области газоразделения и первапорации, благодаря их высокой селективности в
данных процессах. Кроме этого, в последнее десятилетие для данной цели ак-
тивно изучаются полиимиды сложной топологии, в том числе разветвленной
структуры.

Целью данного исследования являлось использование сильноразветвленных
полиимидов (СР ПИ) как сшивающих агентов для создания тонкоплёночных
мембран для разделения смеси вода-изопропиловый спирт на основе линейного
ПИ. Изотропные непористые мембраны были получены из 2 % растворов в N-
метилпирролидоне и высушены при повышенных температурах под вакуумом.
Содержание добавки СР ПИ составляло 5, 10, 20 % по массе от массы линейно-
го ПИ. Установлено, что введение СР ПИ приводит к формированию более не-
однородной рыхлой ячеистой структуры по сравнению с исходной мембраной
на основе линейного полиимида. Установлено, что при увеличении содержания
СР ПИ наблюдается увеличение нормированной удельной производительности
для всех составов разделяемой смеси, особенно в случае мембраны с добавкой
20 % СРП. Содержание воды в пермеате также немонотонно увеличивается при
12 и 30 % воды в исходной смеси, проходя через максимум при 10 % добавки
СР ПИ. Показано, что мембраны с добавками 5-20 % СР ПИ характеризуются
более высоким индексами нормированной по толщине эффективности первапо-
рации, по сравнению с исходной мембраной.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований,
грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследова-
ний, грант №X21PM-058.*

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ СПИРОПИРАНОВ

Спицын Н.Ю.¹, Гарин С.П.¹, Сафонова Ек. А.¹, В.С. Митянов¹,
Кутасевич А.В.¹, Райтман О.А.^{1,2}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

² ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4

Одной из актуальных задач супрамолекулярной химии является разработка оптически-переключаемых наноразмерных систем на основе фотохромных материалов. В этой связи перспективным классом органических фотохромов являются спиропираны, способные обратимо менять цвет, а также фотофизические, фотоэлектрические и химические свойства под действием электромагнитного излучения. Интенсивное изучение таких соединений обусловлено, в частности, перспективностью их применения в молекулярной фотовольтаике, сенсорике, электронике и т.д. В настоящей работе представлены результаты исследования фотохромных, фотофизических и кинетических свойств производных 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] в ацетонитриле, хлороформе и ацетоне. Установлено, что при облучении исходного спиропирана в ацетонитриле УФ-светом ($\lambda=365$ нм) в спектре поглощения появляется новая полоса в области 562 нм, характерная для мероцианиновой формы данного соединения. Введение метильной группы в положение 5' индолиновой части спиропирана не влияет на максимум поглощения, в то время как замена ее на нитро-группу или бром смещает полосу в область 597 нм и 570 нм, соответственно. В других растворителях данная закономерность сохраняется. Выявлено, что все представленные в работе соединения обладают отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы при увеличении полярности растворителя. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические свойства представленных соединений и рассчитаны квантовые выходы. Обнаружено, что исследуемые фотохромы обладают интенсивной флуоресценцией в области 610-640 нм. Также были определены кинетические характеристики темновой релаксации спиропиранов после облучения растворов УФ-светом. Так, переход молекулы из мероцианиновой формы в закрытую для SP1 в ацетонитриле является относительно длительным процессом ($t_{1/2} = 312$ с), в то время как введение брома сокращает время релаксации до 70 с, а нитро-группы – до 10 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БИС-β-ДИКЕТОНОВ

Лисицына Е.А., Тупиков А.С.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

На сегодняшний день координационные полимеры представляют большой интерес для исследователей по всему миру. Это связано с интенсивным расширением знаний в области изучения особенностей свойств и применения металлокомплексных соединений на основе органических лигандов. Одним из наиболее актуальных направлений данных исследований являются соединения, содержащие хелатные группы, в том числе и β-дикетоны.

В данной работе приведены методы синтеза дифункциональных β-дикетонов на основе дибутилсебагината и дибутилмалеината. В основе синтеза лежит сложно-эфирная конденсация Кляйзена, общий вид которой представлен на рисунке:

Суть реакции заключается во взаимодействии сложного эфира с кетоном в присутствии конденсирующего агента. Актуальность метода обусловлена возможностью модификации реакции с целью повышения выхода дикетона.

В качестве модельного координационного соединения было выбрано соединение, содержащее атомы двухзарядной меди. На рисунке представлена единичная реакция взаимодействия иона меди с синтезированным мономером на основе дибутилсебагината:

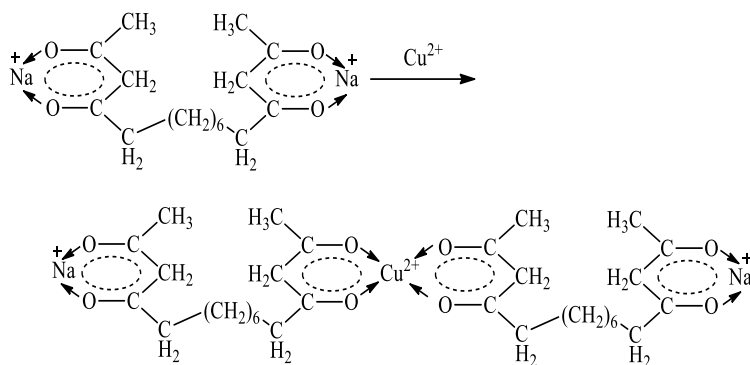


Рис. 1. Схема реакции образования координационного соединения

Образовавшийся продукт был исследован посредством инфракрасной спектроскопии, результаты которой подтверждают образование координационного соединения меди. Был проведён рентгенофлуоресцентный анализ полученных соединений, результаты которого помогли более качественно охарактеризовать состав получаемых комплексов.

Способность полученных соединений к комплексообразованию и хорошая растворимость исходного лиганда, открывают возможности для применения данного типа соединений в прикладных задачах, таких как, например, печать тонкослойных электропроводящих и полупроводниковых элементов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХЕЛАТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Федоров Ю.В.¹, Зубенко А.Д.¹, Егорова Б.В.²,
Пашанова А.В.¹, Федорова О.А.¹

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова,
РФ, Москва, ул. Вавилова, 28

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
РФ, Москва, Воробьевы горы.

Макроциклические полиамины находят применение в таких областях как катализ, аналитическая химия, диагностические и терапевтические радиофарм-препараты в ядерной медицине. Введение ароматического или гетероароматического фрагментов в азамacroциклические соединения приводит к появлению новых особенностей этих соединений в процессах молекулярного распознавания, связывания катионов металла и даже в проявляемой биологической активности. Кроме того, ароматическая платформа может служить местом расположения функциональных групп, используемых для конъюгации макроциклических лигандов с функциональными и биологическими молекулами.

Представленные в данной работе макроциклические полиамины получены доступными и эффективными методами с хорошими выходами и с использованием простых процедур очистки. Полученные лиганды демонстрируют подходящие для практического использования характеристики комплексообразования. При связывании радионуклидов синтезированные лиганды показали устойчивость к радиации, а эксперименты *in vitro* и *in vivo* продемонстрировали перспективность лигандов для их применения для биомедицинских целей.

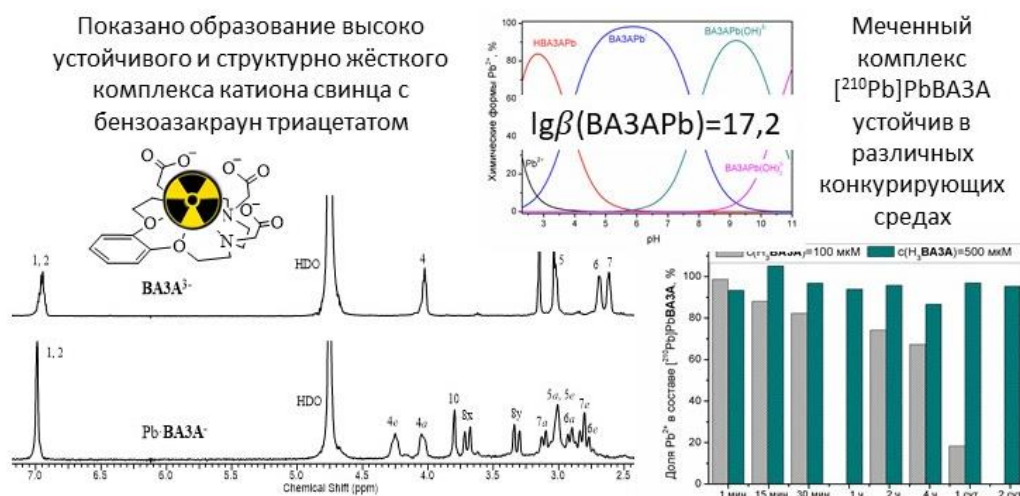


Рис. 1. Структура, устойчивость в растворах и биологической среде комплексов хелатора с катионами свинца

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: проект № 23-13-00424.

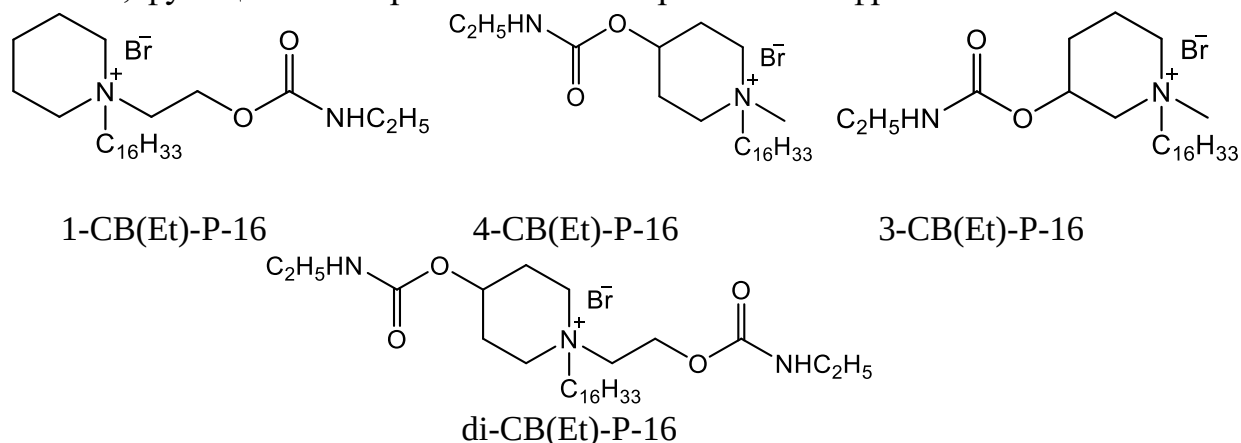
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М.,
Васильева Э.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Ка-
занский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова 8*

Направленный дизайн молекул ПАВ путем введения в них полярных групп или природных фрагментов позволяет улучшать их агрегационные характеристики, увеличивать биосовместимость, снижать токсичность и расширять границы практического использования в различных областях промышленности, сельского хозяйства и медицины. В связи с этим были синтезированы пиперидиниевые ПАВ, функционализированные этилкарбаматным фрагментом:



Методами тензиометрии, кондуктометрии и спектрофотометрии были определены концентрационные пороги мицеллообразования и степень связывания противоионов синтезированных ПАВ, рассчитаны адсорбционные параметры и числа агрегации. Исследование их агрегационного поведения в водных растворах показало, что присутствие карбаматной группы приводит к снижению ККМ по сравнению с незамещенными аналогами в 2-3 раза. Установлено, что эти ПАВ проявляют высокое солюбилизационное действие в отношении гидрофобного красителя Оранжевый ОТ, позволяющее на порядок увеличить его растворимость в воде. Полученные данные перспективны с точки зрения создания multifunctional систем на основе пиперидиниевых ПАВ с этилкарбаматным фрагментом для практического приложения.

ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ АМФИФИЛЬНЫХ β -ДИКЕТОНОВ В МОНОСЛОЕ ЛЕНГМЮРА

Девтерова Ю.М. , Соколов М.Е.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149;
E-mail: devterova8julia@gmail.com*

Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе амфифильных β -дикетонных и их комплексных соединений с ионами лантаноидов обладают уникальными фотофизическими свойствами и могут найти широкое применение в области тонкопленочных люминесцентных и сенсорных систем, светопреобразующих покрытий, устройств молекулярной электроники и пр. Однако до сих пор мало изучено влияние структурных закономерностей образования монослоев Ленгмюра β -дикетонных на их термодинамическую устойчивость, а также влияние ионного состава субфазы на структурные превращения молекул данного класса соединений на границе раздела фаз воздух/вода в связи с их способностью к кето-енольной таутомерии.

Было проведено изучение влияния pH субфазы на таутомерное равновесие и молекулярную структуру ряда полифункциональных β -дикетонных с гидрофобными углеводородными заместителями в α - и γ -положении относительно β -дикетонатного фрагмента в ленгмюровском слое: октадекан-2,4-диона, 3-тетрадецилпентан-2,4-диона, гексадецил-3-оксобутаноата, 3-пальметоилпентан-2,4-диона, 1-гексадецилокси-3-фенилпропан-1,3-диона, 3-метил-1-фенил-4-стеароилпиразол-5-она. Обнаружено, что вид изотерм сжатия различается при варьировании pH водной субфазы, что связано изменением соотношения таутомерных форм β -дикетонных, имеющих разную геометрию, свойства и предельную площадь, приходящуюся на молекулу (A_0). Данный вывод подтверждается данными молекулярного моделирования методом молекулярной механики в приближении силового поля ММ+ процессов молекулярной организации при образовании пленок Ленгмюра исследуемых соединений. Исходя из гипотезы образования энергетически устойчивых гидратационных оболочек для молекул ПАВ были определены значения энергии сольватации дикетонной и енольной форм молекул в кластерах с различным числом молекул воды. На основе наиболее энергетически выгодных кластеров были рассчитаны теоретические значения A_0 таутомерных форм молекул, которые имеют хорошую сходимость с экспериментально полученными значениями на основании изотерм сжатия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта государственного задания № FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. тема: «Перспективные вещества, материалы и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания».

ГЕНЕРИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ ГЕТЕРО- БИНУКЛЕАРНОГО ЖЕЛЕЗО-РУТЕНИЕВОВОГО ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКОГО М-КАРБИДОДИМЕРНОГО МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА: РЕДОКС- СОСТОЯНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

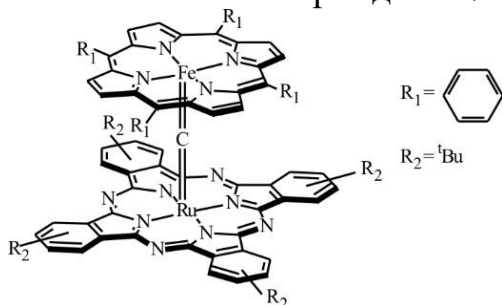
Зайцев М.В.^{1,2}, Зайцева С.В.¹, Зданович С.А.¹, Койфман О.И.³

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая,
1, Иваново 153045 Российская Федерация

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново 153045 Российская Федерация

³Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский
просп., 47, стр. 1, Москва, Российская Федерация

К настоящему времени получено большое разнообразие синтетических порфириновых и фталоцианиновых комплексов для того, чтобы имитировать уникальную реакционную способность окислительных ферментов и создать эффективные каталитические системы для редокс процессов. Новый биоинспирированный подход к разработке катализаторов окисления основан на использовании, в качестве молекулярной платформы, μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения с макрогетероциклическими лигандами. Эти соединения содержат металлы с высокой степенью окисления, которая стабилизируется за счет мостикового фрагмента М-Х-М (Х= N, C), и как минимум, два реакционных центра в молекуле, что позволяет получать одно- и двухэлектронно окисленные интермедиаты.



Одним из этапов создания катализаторов является исследование редокс состояния и реакционной способности активных форм, которые генерируют димерные макрогетероциклические комплексы при активации пероксида.

В данной работе сообщается о синтезе и генерировании активных форм гетерометаллического μ -карбидодимерного комплекса, содержащего железо-порфириновые и рутений-фталоцианиновые части, соединенные C-мостиком. Соединение идентифицировано и изучено с помощью УФ-, ЭПР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, методами циклической вольтамперограммы и DFT. Исследована активность димерного комплекса по отношению к H_2O_2 , tBuOOH . Результаты активации пероксида показывают, что в условиях окисления в дихлорметане, бензоле и ацетонитриле исходный комплекс быстро генерирует интермедиаты, которые проявляют реакционную способность при окислении β -каротина и метиленового синего в нормальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант № 23-23-00421.

АНАЛОГ СУБФТАЛОЦИАНИНА С АННЕЛИРОВАННЫМ 6Н-1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМ КОЛЬЦОМ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В АМИНОБЕНЗАМИДНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ

Зайцев М.В.¹, Чуфарин А.Е.¹, Скворцов И.А.¹, Стужин П.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново 153045 Российская Федерация

Введение заместителей в молекулы субфталоцианинов (sPc) [1] или замена бензольных колец на гетероциклы (пиразин, 1,2,5-тиадизол) [2] позволяет настраивать их физико-химические свойства для различных применений. До сих пор аналоги субфталоцианинов с аннелированными диазепиновыми фрагментами были неизвестны.

В данной работе впервые показана циклотримеризация тетрафторфталонитрила и 5,7-дифенил-6Н-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила с хлоридом бора (III) в п-ксилоле (Схема. 1).

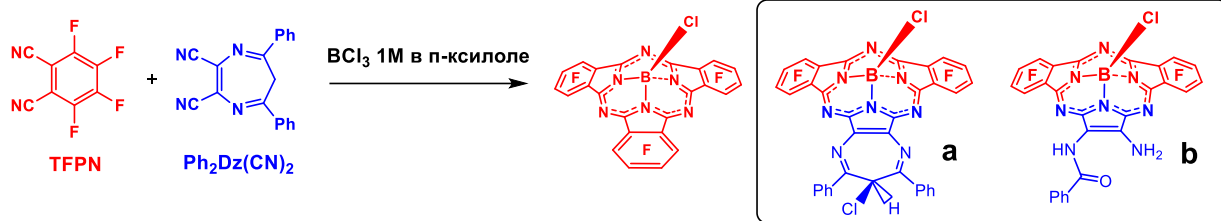


Схема 1 – схема синтеза

Из-за образования в реакционной смеси Cl₂, который выделяется при конденсации, в присутствии BCl₃, происходит электрофильное замещение одного из атомов водорода на хлор в метиленовой группе 1,4-дiazепина, результатом которого является образование формы (а).

С помощью колоночной хроматографии были выделены: симметричный додекафторированный субфталоцианин и субфталоцианины с одним хлорированным гетероциклическим фрагментом (а) и продукт раскрытия 1,4-дiazепина (b) – бензамидное производное. Состав и структура полученных соединений был подтвержден методами ИК, УФ-видимой, MALDI TOF и ЯМР спектроскопии, а также проведены квантово-химические расчёты.

Литература

1. C.G. Claessens. et al. Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems / Chem Rev. – 2014. – V. 114. – N. 4. – P. 2192–2277.
2. M. Hamdoush, K. Nikitin, I. Skvortsov, N. Somov, Y. Zhabanov, and P. A. Stuzhin, “Influence of heteroatom substitution in benzene rings on structural features and spectral properties of subphthalocyanine dyes,” Dyes and Pigments, vol. 170, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107584.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ α,ω -ДИХЛОРОЛИГОСИЛОКСАНОВ

Карпова Е.А.¹, Есин А.Е.¹, Бредов Н.С.¹, Солдатов М.А.¹, В.В. Киреев¹

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

Вследствие ускоренного развития промышленности и тонких технологий наблюдается острая потребность в создании новейших конструкционных материалов с уникальной комбинацией химических, механических или эксплуатационных характеристик. К потенциальным кандидатам предъявляется большое количество требований, определяющихся в первую очередь сферой применений конечной продукции.

Кремнийсодержащие материалы являются хорошо изученными, их активно применяют как в быту, так и высокотехнологичных отраслях промышленности [1]. Благодаря столь активному распространению кремнийорганических соединений во все сферы жизнедеятельности человека наблюдается возрастающий интерес к химии отдельных её представителей. В частности, перспективным вопросом является химия олигомерных силсесквиоксанов, с каждым годом растет перечень соединений и композиционных материалов на их основе.

Олигомеры и сополимеры на основе силсесквиоксанов – перспективные материалы в стоматологии, аэрокосмической, военной и других отраслях. Особый интерес представляют их термические свойства: некоторые соединения на их основе проявляют устойчивость при температурах выше 500°C [2]. Основным ограничением применения данных материалов являются их плохие физико-механические свойства. Устранение данного недостатка возможно благодаря введению в структуру гибких линейных олигосилоксановых блоков. В качестве прекурсоров при создании таких фрагментов могут выступать линейные дихлорсилоксаны.

В данной работе представлено сравнение двух основных способов получения α,ω -дихлоролигосилоксанов: гомофазный частичный гидролиз $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и гетерофазная теломеризация D_4 в присутствии FeCl_3 . Найдено, что метод теломеризации циклических силоксанов позволяет получать целевые продукты с выходом $\geq 75\%$, в то время как при частичном гидролизе диметилдихлорсилана выход линейных продуктов не превышает 63%.

Список литературы:

1. Seyferth D. Dimethyldichlorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry / D. Seyferth // Organometallics. – 2001. – V. 20. – № 24. – P. 4978-4992.
2. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review / G. Li [et al.].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект FSSM-2023-0007.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУРКУРБИТУРИЛАМИ И ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ДМСО

Лобова Н.А.^{1,2}, Медянцев Е.С.^{1,2}, Кондратенко А.Д.^{1,2},
Александрова Н.А.¹, Береговский И.Г.², Максимычев А.В.²

¹ЦФ РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

e-mail: lobova_n_a@mail.ru

Известно, что в супрамолекулярных системах, содержащих циклодекстрины в качестве кавитандов, органические растворители (например, ДМСО) способны конкурировать за полость молекулы-“хозяина”, вытесняя молекулу-“гостя” из комплекса включения [1,2]. Полость кукурбитурила отличается от полости циклодекстрина тем, что не содержит протонов, направленных внутрь гидрофобного “кармана”.

В связи с этим нам представлялось интересным изучить комплексообразование возможных молекул-“гостей” катионного типа с кукурбит[7]урилом (CB[7]) и β -циклодекстрином (β -CD) в присутствии ДМСО как конкурентного растворителя методами ¹H ЯМР и электронной спектроскопии. Было обнаружено, что использование ДМСО в качестве растворителя не препятствует образованию комплекса включения между молекулами CB7 и “гостя”. В качестве молекул-“гостей” были исследованы стироловые красители пиридинового ряда с различными N-заместителями в гетероароматической части и с атомами азота и кислорода в сопряжении с хромофором, а также их гетероциклические прекурсоры.

Об образовании комплекса включения краситель-кавитанд, в частности, свидетельствуют наблюдаемые в ЯМР-спектрах стиролового красителя с диметиламино-заместителем в арильной части молекулы при добавлении CB7 сильные сдвиги сигналов гетероароматических протонов и двойной связи, попадающих в области экранирования кавитанда. Полученные данные являются перспективными для понимания процессов сольватации супрамолекулярных систем и управлением процессом самосборки таких систем.

Литература

[1] Kenneth A. Connors The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. Issue 5. p. 1325–1358.

[2] Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology (Chemical, Physical and Biological Aspects of Confined Systems, Vol. 1) //Ed. by Abderrazzak Douhal, *Elsevier Science*, 2006, 340 p.

ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ μ -НИТРИДОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ И ПОРФИРИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ЦИТОХРОМА P450

Сухарев В.С.¹, Камышан А.А.², Зайцева С.В.²,
Зданович С.А.², Койфман О.И.³

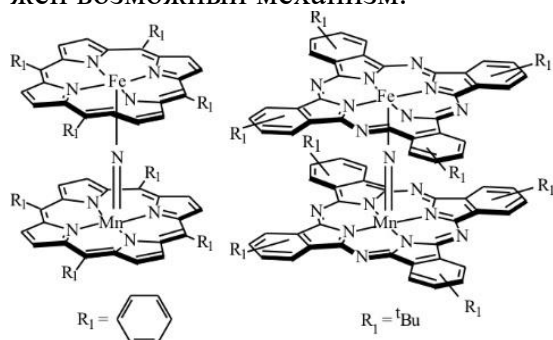
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново 153045 Российская Федерация

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново 153045 Российская Федерация

³Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, стр. 1, Москва, Российская Федерация

Природа использует гем-зависимые ферменты, такие как каталаза, пероксидаза и ферменты цитохрома P450, чтобы активировать различные редокс процессы с чрезвычайно высокой эффективностью и селективностью в мягких условиях. Выдающиеся каталитические свойства цитохрома P450 во многом определяются активным центром на основе металлопорфирина. Данный факт инициировал обширные исследования биомиметического окисления с акцентом не только на мономерные макрогетероциклические комплексы, но и на их димерные аналоги, гибкая структура которых позволяет настраивать свойства за счет включения в структуру различных лигандов, металлов и мостиковых групп.

В данной работе представлены результаты синтеза и исследования окислительно-восстановительных свойств гетеробиметаллических μ -нитридодимерных комплексов железа и марганца с фталоцианиновыми и порфириновыми лигандами. Спектральными и электрохимическими методами изучены редокс-свойства целевых соединений в реакции с пероксидами, получены ее кинетические параметры и предложен возможный механизм.



Структура димеров

Электронные спектры поглощения и ИК-спектры демонстрируют маркерные полосы для комплексов окисленных по макроциклическим лигандам. Методом циклической вольтамперограммы определены потенциалы и отнесены к окислению по металлу и лиганду. Химическое и электрохимическое окисление целевых соединений показало возможность легкого получения разных типов высокоокисленных форм.

Отмечена каталитическая активность димерных комплексов при окислении субстрата. Результаты работы представляют интерес для дальнейшего изучения соотношения структура-свойства с целью создания молекулярной платформы синтетического биокатализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант № 23-23-00421.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ И ПОЛИЛАКТИДА

Тертышная Ю.В.¹, Терлеева В.Ю.², Захаров М.С.¹, Райтман О.А.³

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334,

Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: terj@rambler.ru

Российский технологический университет – МИРЭА

119454 Москва, проспект Вернадского, 78

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Миусская пл. 9*

Благодаря своим уникальным свойствам полимер-порфириновые системы изучаются многими исследователями. Порфирины, иммобилизованные на различные полимерные носители, находят применение для решения целого ряда проблем в биотехнологии, технике, медицине и фармакологии. Фундаментальный и прикладной интерес к порфиринсодержащим полимерам связан с широкими возможностями синтеза молекулярных структур, обладающих специфическими свойствами, легко контролируемыми и изменяемыми в соответствии с областью их использования.

Исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в матрицу полимера. Показано, что молекулы порфирина и его металлокомплексы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу. Особый интерес представляют функционально замещенные тетрапиррольные макрогетероциклы и их металлокомплексы в качестве удобных модификаторов полимеров, как в объеме, так и на поверхности, прививаемые с целью придания материалу специфических свойств, присущих этому классу соединений. Металлокомплексы порфиринов и их иммобилизатов применяют как основные компоненты функциональных материалов, используемых в катализе, экстракции, качественном и количественном анализе, нелинейной оптике, молекулярном дизайне и медицине.

В данной работе процесс иммобилизации металлокомплексов порфиринов осуществляли в матрицу полилактида. Полилактид (ПЛА) – линейный полиэфир, мономер для которого получают из возобновляемого растительного сырья. ПЛА экологичен, нетоксичен и биосовместим, поэтому применяется во многих отраслях от упаковки до систем доставки лекарственных препаратов. Порфирин-полимерные системы на основе ПЛА перспективны для получения антибактериальных полимерных покрытий и антисептических материалов.

РАЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ДИАДЫ BODIPY-DPA

Хчоян А.Г.^{1,2}, Пахомов А.А.^{2,3}, Белова А.С.², Кононевич Ю.Н.²,
Ионов Д.С.⁴, Максимова М.А.², Фролова А.Ю.³, Алфимов М.В.^{4,5},
Мартынов В.И.³, Музафаров А.М.^{2,6}

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и
Ю.А. Овчинникова РАН

⁴Центр фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

⁵Московский физико-технический институт

⁶Институт синтетических полимерных материалов РАН

E-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Активные формы кислорода (АФК), участвующие в важнейших метаболических процессах живых клеток, широко используются при фотодинамической терапии (ФДТ) заболеваний. Вследствие этого, соединения, чувствительные к активным формам кислорода, применяются как при изучении клеточных процессов, так и при разработке терапевтических средств для ФДТ.

В данной работе был получен сенсор на синглетный кислород **1** на основе 9,10-дифенилантрацена (DPA) и 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-индацена (BODIPY), а также изучены его свойства (рис. 1) [1].

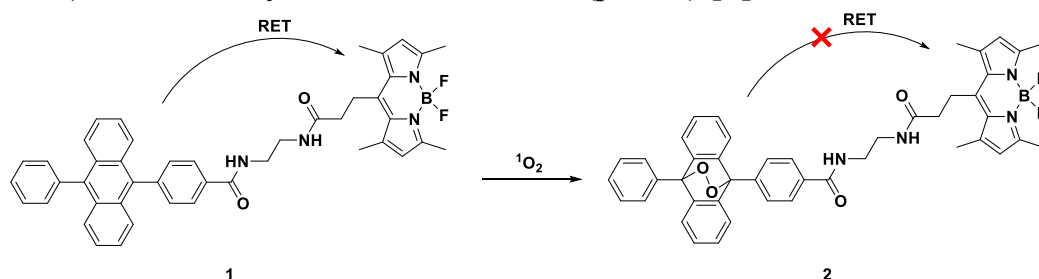


Рис. 1. Взаимодействие диады BODIPY-DPA **1** с синглетным кислородом

В полученной диаде **1** DPA выступает в качестве высокоспецифичного сенсора на синглетный кислород, а BODIPY — в качестве эталонного красителя и флуорофора. Полученное соединение **1** можно применять для наблюдения за динамикой генерации синглетного кислорода, что позволяет использовать диаду BODIPY-DPA **1** в качестве сенсора на синглетный кислород.

Строение целевого продукта **1** и промежуточных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для целевого соединения **1** также были изучены оптические свойства в различных растворителях.

1. Pakhomov, A.A., Belova, A.S., Khchoyan, A.G., Kononevich, Y.N., Ionov, D.S., Maksimova, M.A., Frolova, A.Y., Alfimov, M.V., Martynov, V.I., Muzafarov, A.M. *Molecules*. **2022**, 27, p. 9060.

РАЗРАБОТКА АП-КОНВЕРСИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА, СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ

Хчоян А.Г.^{1,2}, Белова А.С.², Кононевич Ю.Н.², Ионов Д.С.³,
Музафаров А.М.^{2,4}

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

³Центр фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

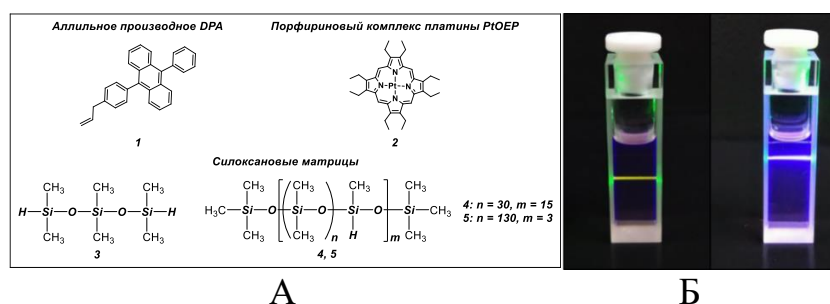
⁴Институт синтетических полимерных материалов РАН

E-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Ап-конверсионная люминесценция - это антистоксовый процесс, в котором последовательное поглощение двух или более фотонов приводит к излучению света с более короткой длиной волны, чем длина волны возбуждения. Соединения, обладающие данным свойством, имеют широкий диапазон применений в областях науки и материаловедения.

В настоящее время одним из процессов, разработанных для достижения ап-конверсионного люминесцентного излучения, является ап-конверсия на основе триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Этот процесс основан на триплетных состояниях молекул в качестве необходимых промежуточных состояний возбуждения.

В данной работе было получено производное 9,10-дифенилантрацена (DPA) **1**, которое затем было привито на различные силоксановые матрицы **3-5** для последующего применения в системах с ап-конверсионной флуоресценцией с порфириновым комплексом платины (PtOEP) **2** (рис.1, А).



Показано, что на основе DPA **1** и дифункционального трисилоксана **3** с помощью реакции гидросилилирования был получен димер, который составляет с PtOEP **2** ап-конверсионную систему (рис.1, Б).

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в циклогексане, толуоле, хлороформе и этаноле.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abakumov M. A., 7
Chernikova E. Y., 7
Chmelyuk N. S., 7
Спицын Н.Ю., 47
Fedorov Y. V., 7
Fedorova O. A., 7
Tsvetkov V. B., 7
Ustimova M. A., 7
Абдурахимова А.У., 14
Абель А.С., 12
Агеенков А.Д., 34
Акасов Р.А., 43
Александрова А.В., 20
Александрова Н.А., 57
Алфимов М.В., 60
Амерханова С.К., 27
Антипин И.С., 28
Аракчеев А.В., 21, 38
Арсланов В.В., 35
Ахмадеев Б.С., 22
Балдина А.А., 23
Баранова К.С., 24
Батракова А.А., 25, 36, 40
Белова А.С., 60, 61
Береговский И.Г., 57
Бессмертных-Лемен А.Г., 12
Бильдюкевич А.В., 46
Бирин К.П., 38
Бредов Н.С., 56
Бурилов В.А., 28
Бурмакина Д. Д., 26
Бурть Е.С., 46
Васильева Э.А., 27, 52
Волошин Я.З., 9
Волошина А.Д., 27
Габдрахманова Ф.Б., 28
Гарин С.П., 47
Голубев А.А., 24
Горбунова Ю.Г., 17, 43
Грин М.А., 29
Данилова Д.К., 29
Девтерова Ю.М., 53
Дегтярева В.А., 30

Дмитриенко А.А., 38
Дудкин С.В., 9
Егорова Б. В., 49
Енакиева Ю.Ю., 17
Ермакова Е.В., 12, 35
Есин А.Е., 56
Жигилева Е.А., 17
Зайцев М.В., 54, 55
Зайцева С.В., 58
Зайченко Н.Л., 30, 41
Заргарагоян Г.А., 15, 32
Захаров М.С., 59
Захарова Л.Я., 27, 52
Зданович С.А., 54, 58
Зубенко А. Д., 49
Зуева И.В., 27
Ибрагимова А.А., 31
Ионов Д.С., 60, 61
Исаева Л.М., 14
Калинин А.А., 22
Камышан А.А., 58
Карпова Е.А., 15, 32, 56
Кацюба С.А., 22
Киреев В.В., 56
Клешнина С.Р., 28
Коваленко К.А., 17
Козин Е.С., 33
Койфман О.И., 54, 58
Коломейчук Ф.М., 43
Кондратенко А.Д., 57
Коновалова Н.В., 13, 31
Кононевич Ю.Н., 60, 61
Консурова С.А., 34
Котенев В.А., 16
Кройтор А.П., 38
Крылов Д.И., 35
Кувшинов Г.В., 25, 36, 40
Кузнецов А.А., 46
Кузнецов Д.М., 52
Кузнецова Д.А., 27
Кутасевич А.В., 45, 47
Кутасевич А.В., 33
Куцыбала Д.С., 38

Кушназарова Р.А., 27, 52
 Лисицына Е.А., 48
 Лобова Н.А., 57
 Любимов А.В., 30, 41, 44
 Максимова М.А., 60
 Максимычев А.В., 57
 Макшанова А.О., 37
 Мамонов М.Д., 38
 Мартынов А.Г., 21, 38
 Мартынов В.И., 60
 Масталиева В.А., 31
 Махмутова Л.И., 39
 Медынская А. В., 15
 Медынская А.В., 32
 Медянцев Е.С., 57
 Миргородская А.Б., 52
 Миронова Д.А., 28
 Митянов В.С., 45, 47
 Митянов В.С., 33
 Можжухина А.П., 14
 Монахов Л.О., 25, 36, 40
 Монахова К.З., 46
 Морозов А.Н., 10
 Музафаров А.М., 60, 61
 Муравьев К.А., 14
 Мустафина А. Р., 22
 Неплох В.В., 31
 Низамеев И.Р., 27
 Никитин А.А., 14
 Островерхов П.В., 29
 Панченко П.А., 20
 Пахомов А.А., 60
 Пашанова А. В., 49
 Петров К.А., 27
 Петроченко С. А., 42
 Плиско Т.В., 46
 Половкова М.А., 43
 Поповецкий П.С., 11
 Райтман В.О., 10
 Райтман Е.В., 41
 Райтман О.А., 8, 30, 33, 37, 41, 44,
 45, 47, 59
 Ретюнская О.О., 22
 Саркисян А.Э., 14
 Сафонова Е.А., 43
 Сафонова Ек. А., 44, 47
 Свириденкова Н.В., 14
 Селектор С.Л., 6, 20, 21, 29, 38
 Селивантьев Ю.М., 45
 Сенчихин И.Н., 17
 Синельщикова А.А., 17
 Синяшин О. Г., 22
 Скворцов И.А., 55
 Скорб Е.В., 23
 Соколов М.Е., 53
 Солдатов М.А., 15, 24, 32, 34, 56
 Солдатов А.Е., 46
 Соловьева С.Е., 28
 Спицын Н.Ю., 44
 Спицын Н.Ю., 33
 Стойков И.И., 39
 Стужин П.А., 55
 Сухарев В.С., 58
 Терлеева В.Ю., 59
 Тертышная Ю.В., 59
 Тупиков А.С., 48
 Тюрин Д.Н., 16
 Уварова Е.С., 45
 Федоров Ю. В., 49
 Федорова О. А., 49
 Фролова А.Ю., 60
 Халифа М.А.М., 28
 Харламова А.Д., 12
 Хчоян А.Г., 60, 61
 Цегельская А.Ю., 46
 Цивадзе А.Ю., 17, 43
 Чернышев В.В., 17
 Четверикова Я.А., 14
 Чурбанова Е.С., 28
 Чуфарин А.Е., 55
 Шамсутдинова Р.Н., 46
 Шурпик Д.Н., 39

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	5
Устные доклады.....	19
Стендовые доклады.....	51
Алфавитный указатель.....	63

Супрамолекулярные системы на поверхности раздела: VIII Международная конференция. 24-29 сентября, 2023. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2023. – 67с.

Сборник тезисов докладов
Под редакцией Райтмана О.А., Тюрина Д.Н.

Подписано в печать 12.09.2023г.

Формат 60х84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 90 экз.

Заказ № 76

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Тюрин Д.Н.