

**Российская Академия Наук
Российский Фонд Фундаментальных Исследований
Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт Физической Химии и Электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук
Секция «Физическая химия nano- и супрамолекулярных систем»
научного совета по физической химии РАН
Российское Химическое Общество Им. Д.И. Менделеева**



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

посвященная 150-летию открытия Периодической
таблицы химических элементов им. Д.И. Менделеева

22 сентября – 26 сентября 2019 г.

ТУАПСЕ

Аннотация к сборнику тезисов VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов

С 22 по 26 сентября 2019 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится VI Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященная 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеевым. Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, Российский фонд фундаментальных исследований, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научного совета по физической химии ОХНМ РАН. Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 102 стр., содержащий 86 работ, 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, посвященные развитию новых принципов управления молекулярными машинами и устройствами, лежат в русле самого современного тренда развития мировой науки и соответствуют передовому международному уровню. Сборник тезисов докладов и сообщений выпущен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-20094).

.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов им. Д.И. Менделеева

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

Программный комитет

д.х.н., профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) – председатель, член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН, Москва), 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 (МИРЭА-РТУ, 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), член-корр. РАН О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново), академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва), 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), член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск), д.х.н., профессор О.А. Фёдорова (ИНЭОС РАН, Москва)

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель	Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва)	Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Ключев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)	Кудинова Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шапагин А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Шепелева И.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)	Коряко Н.Е. (ИФХЭ РАН)
д.х.н. Щербина А.А. (РХТУ, Москва)	

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

INNOVATIVE DEVELOPMENTS ON THE BASIS OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

A.Yu. Tsivadze

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

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

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

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

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

ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИН И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Ю.Г. Горбунова^{1,2}

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

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

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

Доклад посвящен анализу современного состояния данной области и перспективам применения молекуля

ОРГАНИЗОВАННЫЕ УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ: СТАБИЛЬНОСТЬ И/ИЛИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

В.В.Арсланов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,

Москва

pcss_lab@mail.ru

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

CONTROLLED MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATIONS IN LANGMUIR MONOLAYERS¹

Selektor S.L.^{a,*}, Shokurov A.V.^a, Kutsybala D.S.^{a,b}, Martynov A.G.^a,
Gorbunova Yu.G.^{a,c}, Arslanov V.V.^a, Tsivadze A.Yu.^{a,c}

^a *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
Leninsky prospekt 31-4, Moscow, Russia, e-mail: sofs@list.ru*

^b *D.I. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Miusskaya square 9,
125047, Moscow, Russia*

^c *N.S. Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry RAS, Leninsky
prospekt 31, Moscow, Russia*

It is well known for three-dimensional systems that hydrostatic pressure can induce significant changes in both intermolecular interactions realized via hydrogen and van-der-Waals bonds and electronic subsystem of a separate molecule. The conjugated compounds with labile multielectron systems are quite sensitive to this type actions. Specificity of the physico-chemical state of the Langmuir monolayer is determined by simultaneous effect of mechanical compression and uncompensated force fields of the particles in the surface layer of the subphase that “force” the molecules to orientate in a specific way on the interface. Moreover, such orientation had to cause the appearance of significant asymmetry for molecules which were quite symmetrical in bulk. Consideration of this specificity allows us to show that interfacial location and changes of surface pressure in the monolayer can act as an efficient instrument to control the processes of intermolecular electron transfer at the interface. In the present work the examples of mechanochemical transformations occurring in 2D systems based on sandwich cerium and europium phthalocyaninates upon compression-decompression are demonstrated. Using the methods of UV-Vis reflection-absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, spectro-electrochemistry and XSANES spectroscopy it was proved that described transformations are associated with redox-isomerization – intramolecular electron transfer between metal and ligand induced by change of orientation and/or mutual arrangement of discotic molecules upon two-dimensional compression of the monolayer. The possibility of the production of films with set isomeric state of the complex on the solid substrate is demonstrated. The characteristic of such obtained films depend significantly on this state. All the described effects were proved experimentally but for the moment we have no precise thermodynamically correct explanation of these transformations. The possibility to predict such behavior can be much in demand for creation of new smart materials.

¹ This work was financially supported by RFBR grant 18-33-20187

ППР-СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОХРОМНЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА¹

Райтман О.А.

*ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9
rightman@mail.ru*

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

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

ELECTRONIC ENERGY STORAGE: MOLECULAR DYADS, NANOPARTICLES, MOLECULAR MACHINES ¹

Jonusauskas G. ¹, McClenaghan N. D. ²

¹ CNRS / University of Bordeaux, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Talence, France; E-mail: gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

² CNRS / University of Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, Talence, France; E-mail: nathan.mcclenaghan@u-bordeaux.fr

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

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric Copper(I)-phenanthroline complex coupled through a short spacer with an auxiliary anthracene chromophore acting as an energy reservoir[1]. The unprecedented increasing of luminescence lifetimes in Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracene chromophore[2] and emissive cyclometallated Iridium(III) centre connected to pyrene[3] already used as a sensor for molecular oxygen[4] will be also presented.

Not only the organic chromophores could be the emissive units in reversible energy transfer systems, but recently demonstrated spectacular modification of the CdSe quantum dot emission lifetime are also in the scope of our research[5].

Finally, our new research on the diffusion controlled excited-state equilibration of triplet energies between Ruthenium(II) tris-bipyridine complex and freely moving pyrene in molecular machines (rotaxanes) will be discussed in this report.

1. Y. Leydet, D. M. Bassani, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, 8688.
2. G. Ragazzon, P. Verwilt, S. A. Denisov, A. Credi, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, *Chemical Communications* 2013, 49, 9110.
3. S. A. Denisov, Y. Cudré, P. Verwilt, G. Jonusauskas, M. Marín-Suárez, J. F. Fernández-Sánchez, E. Baranoff, N. D. McClenaghan, *Inorganic Chemistry* 2014, 53, 2677.
4. S. Medina-Rodriguez, S. Denisov, Y. Cudré, L. Male, M. Marín-Suárez, A. Fernández-Gutiérrez, J. F. Fernandez-Sanchez, A. Tron, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, E. D. Baranoff, *Analyst* 2016, 141, 3090.
5. M. La Rosa, S. A. Denisov, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, A. Credi, *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57, 3104.

¹ We are grateful for financial support from the Agence Nationale de la Recherche, University of Bordeaux, CNRS.

SURFACE EFFECTS, OPTICAL PROPERTIES AND EXCITED ENERGY RELAXATION PROCESSES IN NANOCOMPOSITES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AND DYES¹

Zenkevich E.¹, Sheinin V.², Kulikova O.², Selyshchev O.³, Dzhanan V.⁴, Stroyuk A.⁵, Raevskaya A.⁵, Koifman O.², von Borczyskowski C.³, Zahn D.R.T.³

¹*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*

²*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, 153045 Ivanovo, Russia*

³*Institute of Physics, University of Technology, Chemnitz, D-09107, Germany*

⁴*G. V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

⁵*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

At the moment, a prominent class of organic-inorganic nanostructures is related to colloidal semiconductor quantum dots (QDs) in combination with organic dye molecules. Nanocomposites of this type are perspective for applications in sensorics, photovoltaics and biomedicine. The main obstacle on the path to develop efficient QD-based nanomaterials is our limited understanding of QD surfaces, their interaction with attached functionalized organic molecules, and their impact on QD excited states relaxation, including charge/energy transfer between QDs and attached functionalized molecules. Methods of optical spectroscopy (steady-state, time-resolved and single objects detection) are fundamental to our understanding of the structural, organizational, and dynamic properties of QDs and QD-based nanocomposites because a wide variety of complementary, modern non-invasive optical techniques possessing high sensitivity and specificity.

The intention of this report is a comparative description of surface properties, structural dynamics and pathways of excitation energy relaxation processes in QD-Dye nanocomposites. Here, we would like to characterize these questions for QD-Dye nanocomposites of two types: i) nanoassemblies based on TOPO- or amine-capped CdSe/ZnS QDs surfacely attached by non-covalent binding interactions with tetra-*meta*-pyridyl-porphyrin or perylene diimide molecules in solutions at 77-295 K, and ii) nanoassemblies including Ag-In-S, and Ag-In-S/ZnS core/shell QDs (AIS, AIS/ZnS) stabilized by thioglycolic acid (TGA) or glutathione (GSH) as native ligands, and coupled with 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyrin tetraiodide (H₂P) molecules via Coulomb attraction between negatively charged terminal groups of TGA and GSH ligands and positively charged sites of H₂P molecules. Concluding, here we show that surface-mediated processes dictate the probability of several of the most interesting and potentially useful photophysical phenomena observed not only for colloidal QDs but for porphyrin molecules also.

¹ Financial support from BSPSR Program "Convergence 2020 - 3.03" (Belarus), BRFFR grant № Ф18P-314 (Belarus-Russia) and Volkswagen project № I/79 435 (Germany) is gratefully acknowledged.

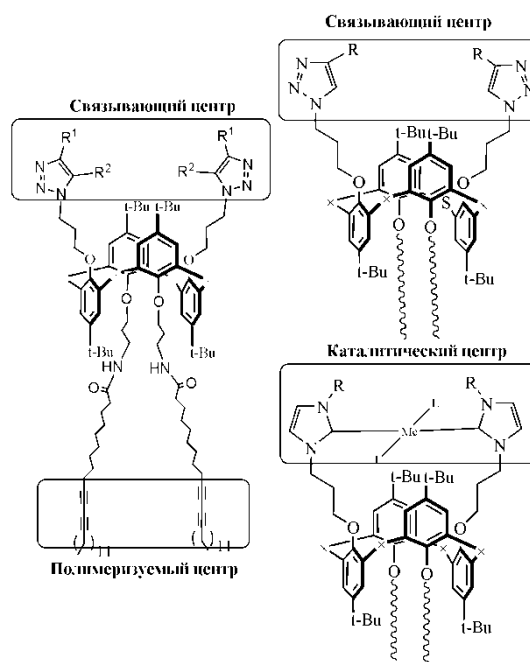
АМФИФИЛЬНЫЕ (ТИА)КАЛИКСАРЕНЫ: СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДОВ “КЛИК” – ХИМИИ И СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОЛЛОИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ¹

В.А. Бурилов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008,
г. Казань, ул. Кремлевская, д.18; E-mail: ultrav@bk.ru

Одной из классических проблем в химии и химической технологии является проведение реакции между субстратами, растворяющимися в растворителях разной природы. Частный случай этой проблемы – проведение органических реакций в “зеленом” растворителе – воде. Одним из вариантов решения этой проблемы является увеличение площади поверхности несмешивающихся фаз, что может быть достигнуто в мицеллах или микроэмульсиях. Поверхностно-активные соединения, формирующие мицеллы зачастую, кроме формирования соответствующих мицеллярных агрегатов, не принимают участия в каталитическом акте. Наделение поверхностно-активных соединений активным металлоцентром позволяет осуществить мицеллярный катализ на качественно ином уровне, объединяя эффективность мицеллярного катализа и каталитическую активность металлокомплекса с высокой концентрацией активных центров в мицелле. Таким образом, дизайн и синтез гибридных амфифильных металлокомплексных соединений для катализа органических реакций в водных средах, является актуальной проблемой.

В представленной работе получен широкий ряд амфифильных структур на основе (тия)каликс[4]арена, которые использовались как для задач молекулярного распознавания, так и для синтеза амфифильных металлокомплексных структур, проявивших превосходную каталитическую активность в катализе реакций сочетания и каталитического гидрирования в органических, водно-органических и водных растворах.



¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10033).

ТЕТРАПИРРОЛО-КЛАТРОХЕЛАТЫ: СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ¹

С.В. Дудкин¹, С.А. Савкина¹, А.С. Белов¹, А.С. Чуприн^{1,2}, Я.З. Волошин^{1,3}

¹ ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

² ФГБУН Институт физической и электрохимии им. Ф.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский просп., 31 корп. 4

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

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

Ранее нами была показана возможность получения ди- и тритопных макробициклических диоксиматных комплексов железа(II), а также полиядерных псевдомакробициклических трис-пиридиноксиматов железа и никеля(II) переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников с использованием Льюисовской кислотности фталоцианинатов и мезо-тетрафенилпорфиринов циркония и гафния(IV), соответственно [2-4].

Кроме того, нами показано, что фталоцианинато-сшитые псевдомакробициклические трис-пиридин-, -пиразол- и -имидазолксиматы железа и никеля(II) могут быть получены темплатной конденсацией напрямую из соответствующего оксима и фталоцианинатов циркония и гафния(IV) на матрице – ионе соответствующего металла(II), без использования токсичных сурьма-содержащих предшественников.

Состав и строение новых гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

Литература

- [1] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.
- [2] G.E. Zelinskii, S. V. Dudkin, A. S. Chuprin, A. A. Pavlov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, Ya. V. Zubavichus, Ya. Z. Voloshin. *Inorg. Chim. Acta*. **2017**, 463, 29-35.
- [3] S. V. Dudkin, N. R. Erickson, A. V. Vologzhanina, V. V. Novikov, H. M. Rhoda, C. D. Holstrom, Yu. V. Zatsikha, M. S. Yusubov, Ya. Z. Voloshin, V. N. Nemykin. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11867-11882.
- [4] S. V. Dudkin, A. S. Belov, Yu. V. Nelyubina, A. V. Savchuk, A. A. Pavlov, V. V. Novikov, Ya. Z. Voloshin. *New. J. Chem.* **2017**, 41, 3251-3259.
- [5] S.V. Dudkin, S.A. Savkina, A.S. Belov, Ya.Z. Voloshin. *Macroheterocycles*. **2018**, 11, 418-420.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10475) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №19-03-00357 и 18-29-23007).

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ПЛЕНОК БЕНЗОТРИАЗОЛА НА СТАЛИ Ст3 МЕТОДАМИ ИМПЕДАНСА И ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА

Клюев А.Л., Андреев В.Н., Давыдов А.Д., Графов Б.М.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Спектроскопия электрохимического импеданса позволяет оценивать толщину и сплошность адсорбционных пленок ингибиторов на поверхности металлических электродов [1]. Для этого снимают импедансные спектры в растворах с различной концентрацией ингибитора. Полученные импедансные спектры моделируются эквивалентными электрическими цепями, состоящими из резисторов, конденсаторов и ёмкостей. Построив зависимость ёмкости или сопротивления, атрибутированных ингибиторной пленке, от концентрации ингибитора можно получить калибровочную прямую. Однако данный метод обладает неудовлетворительной чувствительностью.

Нами предложен новый способ оценки адсорбционных пленок ингибиторов – электрохимическая шумовая спектроскопия Чебышева [2]. Её основными достоинствами являются отсутствие какого-либо воздействия измерительной аппаратуры на исследуемый образец и невысокая стоимость.

Флуктуации напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) между двумя идентичными электродами из стали Ст3, погруженными в раствор электролита, регистрируются с помощью 24-битного АЦП. Состав электролита 3% NaCl + X mM бензотриазола (БТА), где X=0; 0.092; 0.92; 9.2, 92. Полученные транзистенты НРЦ разбиваются на сегменты, в которых осуществляется преобразование Чебышева. Спектр вычисляется путем усреднения интенсивностей по всему ансамблю сегментов. Дисперсия сигнала рассчитывается как среднее по спектру Чебышева за исключением 0 и 1 спектральных линий. Зависимость дисперсии от концентрации БТА позволяет построить калибровочную прямую, имеющую больший наклон, а следовательно и большую чувствительность, чем прямая, полученная из импедансных данных.

[1] Orazem, M.E. and B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy. The Electrochemical Society series. 2008, Hoboken, N.J.: Wiley. xxxi, 523 p.

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

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ ПОРФИРИНОВ

Н.В. Коновалова¹, М.А. Савко², А.М. Гуляев³, Н.Н. Глаголев²,
А.Б. Соловьева²

¹ *ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86; e-mail: nadejda_73@mail.ru*

² *ФГБУН Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 7*

³ *ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет МЭИ», 111250 Москва, ул. Красноказарменная, 14*

Высокочувствительные и эффективные полупроводниковые газовые сенсоры находят широкое применение для контроля состава и качества воздушных сред, детектирования огнеопасных веществ и токсичных газов, а также в медицинской диагностике. В качестве газочувствительного слоя в таких сенсорах часто используют диоксид олова, представляющий собой полупроводник п-типа. Механизм детектирования газов в данном случае основан на обратимом изменении электропроводности, индуцированном взаимодействием поверхности частиц SnO₂ с анализируемым газом. Для улучшения рабочих характеристик газовых сенсоров на основе SnO₂ было предложено несколько стратегий, включая допирование ионами металлов с переменной валентностью (Cu, Zn, In) или каталитически активными добавками (Pt и Pd), присоединение углеродных нанотрубок, а также модификация поверхности газочувствительных слоев порфиринами и их металлокомплексами.

В данной работе осуществлена модификация поверхности полупроводниковых тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂ порфиринами (5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (TPP), 5,10,15,20-тетра-(*n*-метоксифенил)порфирином (TMPP)), их палладиевыми и медными комплексами, и изучено влияние такой модификации на эффективность определения летучих органических веществ (ЛОВ) – этанола, бензола, ацетона и др. Было обнаружено, что напыление порфиринов и металлопорфиринов на поверхность газочувствительных слоев сенсоров приводит к изменению их чувствительности в области малых концентраций (особенно это выражено для сенсоров, модифицированных PdTMPP), причем характер этих изменений зависит как от структуры порфирина, так и от природы анализируемого вещества, что позволяет целенаправленно изменять селективность сенсоров, а также использовать систему из нескольких сенсоров для избирательного определения конкретного ЛОВ в смеси. Методом атомно-силовой микроскопии определены рельефы поверхности напыленных слоев порфиринов и их металлокомплексов.

ТИПЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ ТЕТРАПИРРОЛОВ¹

А.В. Лобанов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, ул. Кибальчича, 6; E-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Тетрапирролы (фталоцианины, порфирины, хлорины) и их металлокомплексы обладают обширным арсеналом значимых свойств, что объясняет постоянное расширение областей их применения. Тетрапирролы широко используются в качестве красителей, катализаторов, фото- и электрокатализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей и оптических фильтров. В последнее время предложено использовать тетрапирролы в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях, нелинейной оптике. Тетрапиррольные соединения вызывают большой интерес в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и диагностики.

Для использования тетрапирролов на практике во многих случаях требуется их солюбилизация в водных средах. Прежде всего это касается биомедицинских приложений. Основным подходом для этой цели является создание различных супрамолекулярных комплексов тетрапирролов на основе макромолекул, мицелл, наночастиц. В большинстве случаев тетрапирролы в составе супрамолекулярных комплексов не образуют ковалентные связи, а взаимодействуют друг с другом и носителем посредством сил слабого взаимодействия. Такими силами могут быть гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные, ионные, дипольные и ион-дипольные силы. В докладе рассматриваются принципы химического и структурного соответствия в формировании надмолекулярных структур на основе тетрапирролов и вклад тех или иных сил в их стабилизацию.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00539).

ПРИРОДНЫЕ ФЛЮИДЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА¹

Прокофьев В.Ю.¹, Banks D.A.², Лобанов К.В.¹, Селектор С.Л.³, Миличко В.А.⁴, Акинфиев Н.Н.¹, Боровиков А.А.⁵, Чичеров М.В.¹

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

² University of Leeds, Лидс, Великобритания, D.A.Banks@leeds.ac.uk

³ ИФХЭ РАН, Москва, Россия, sofs@list.ru

⁴ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, ariesval@mail.ru

⁵ ИМП СО РАН, Новосибирск, Россия, borovikov.57@mail.ru

Самая глубокая на планете Кольская сверхглубокая скважина глубиной 12262 м является важным источником информации о процессах в глубинных зонах континентальной земной коры Балтийского щита. На глубине 9.5-11 км среди пород архейского возраста (2.6-2.8 Ga) методом нейтронной активации была обнаружена золотая минерализация с содержаниями Au от 0.01 до 6.7 ppm. Вмещающие Au минерализацию породы подверглись воздействию регионального метаморфизма при 500-650 °C и 3.5-6 кбар.

Проведено исследование флюидных включений (ФВ) в кварце прожилков. ФВ подразделяются на 4 типа: 1) газовые с плотной углекислотой; 2) двухфазовые водно-солевых растворов; 3) трехфазовые хлоридных рассолов, содержащие кубический кристалл NaCl, и 4) ФВ углекислотно-водных флюидов. Исследование методом LA ICP MS показало наличие высоких концентраций золота (0.7-8081 ppm, 174 анализа) во ФВ всех четырех типов во всём диапазоне глубин (9052-10745 м). Сигнал Au, регистрируемый при абляции ФВ, является пилообразным, что может быть связано с нахождением Au в жидкости в виде ультратонких частиц. Боковое освещение лазерным лучом показало сильное рассеяние света в растворах ФВ, что также говорит о наличии дисперсной фазы. Однозначное доказательство наличия наночастиц золота в растворе было получено при регистрации конфокальных спектров пропускания в оптическом диапазоне в разных частях ФВ. При записи спектра в растворе вблизи границы газовый пузырь/раствор в ФВ типов 3 и 4 было обнаружено, что эти спектры имеют выраженные полосы в диапазонах 490, 510 и 530 нм. Такие полосы характерны для плазмонного поглощения наночастиц Au с примесью Ag сферической формы диаметром около 10 нм и чистого золота диаметром 20 и 40 нм. Наблюдаемые иногда дополнительные длинноволновые полосы около 630 нм могут быть отнесены к линиям поглощения агрегатов наночастиц. Однотипные данные были получены для 12 ФВ, имеют одинаковые тренды и однозначно доказывают наличие наночастиц золота в растворе ФВ. Скопление наночастиц вблизи границы раствор-газ является характерным для наносистем. Флюиды с высокими содержаниями золота в форме наночастиц могут формировать орогенные месторождения золота.

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-05-70001 Ресурсы Арктики).

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ТРЕЩИНЫ В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВОЙ СИСТЕМЫ¹

Шапагин А.В.

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

Для получения современных термостойких композиционных материалов часто используют модификацию реактопластичных связующих жесткоцепными термопластами. Также актуальной является задача склеивания изделий из жесткоцепных термопластов. Решением этой задачи может быть создание в системе термопласт-реактопласт диффузионной зоны и последующее отверждение реактопластичного компонента. Любое клеевое соединение характеризуется прочностью и ослабленными областями в которых локализуется трещина при разрушении.

Целью работы было изучение структурообразования и локализации трещины в диффузионной зоне эпокси-полиэфирсульфоновых отвержденных систем.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20, полиэфирсульфон (ПЭСФ) с молекулярной массой 34000 г/моль и отвердитель диаминодифенилсульфон (ДДС) с температурой отверждения 180 °С.

Изучены диффузионные зоны системы ПЭСФ – ЭО. Построены диаграммы фазовых состояний смесей эпоксидного олигомера с полиэфирсульфоном исходных и в процессе реакции отверждения. Установлено, что система ПЭСФ – ЭД-20 относится к классу систем с аморфным расслоением и характеризуется нижней критической температурой смешения. Изучена фазовая структура в диффузионных зонах отвержденных систем. Идентифицирован концентрационный скачок в области концентраций близкой к чистому ПЭСФ. Установлено, что величина концентрационного скачка и ширина диффузионной зоны в этой области определяются температурой выдержки системы на стадии взаимодиффузии. Получена информация для прогнозирования области локализации трещины при приложении механических полей к отвержденной градиентной системе ПЭСФ – ЭД-20+ДДС.

Установлено, что трещина распространяется не по межфазной границе, а в области скачка концентраций, возникшего вследствие низкой лабильности системы, находящейся в застеклованном состоянии.

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00197 А)

РАЗРУШЕНИЕ ЛИПИДНЫХ БИСЛОЕВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА, ГЕНЕРИРУЕМОГО ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ¹

А.В. Шокуров¹, Д.Н. Новак¹, Н.Ю. Качарава¹, О.А. Райтман¹, М.А. Грин²,
П.В. Островерхов², В.В. Арсланов¹, С.Л. Селектор¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: Dr.shokurov@gmail.com*

² *РТУ-МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр-т. Вернадского, 86*

На сегодняшний день, наиболее перспективным методом лечения глубоко-козалегающих и пигментированных опухолей является фотодинамическая терапия (ФДТ) с использованием фотосенсибилизаторов (ФС), поглощающих свет в ближней ИК-области спектра. Однако, механизм действия ФС на процесс разрушения клеточных мембран остается недостаточно ясным, что определяет актуальность исследований на модельных системах. В данной работе в качестве исследуемого ФС был выбран дипропоксикарбиопурпуринимид (DP5) и его катионное производное (CatPS), имеющие полосы поглощения в ближней ИК-области спектра (около 807 нм). Липидные бислои, в которые вводился ФС, формировались на основе сфингомиелина (SPH) и пальмитоил-олеил-фосфотидил-холина (POPC) – распространённых в живой природе структурных липидов.

С помощью *in situ* оптоволоконной электронной спектроскопии показано, что в смешанном монослое ФС+липид фотосенсибилизаторы находятся в неагрегированном состоянии. На основании анализа полученных изотерм сжатия и спектров поглощения смешанных монослоев определено оптимальное соотношение липид:ФС для обеих липидных матриц. Разработана методика формирования на твердых подложках, как индивидуальных липидных бислоев, так и бислойных мембран, содержащих ФС, для дальнейшего исследования их фотодеградациии под действием ИК-излучения. Методами измерения краевых углов смачивания, поверхностного плазмонного резонанса и электрохимического импеданса проведены сравнительные исследования индивидуальных липидных бислоев (контрольные эксперименты) и таких же бислоев, содержащих ФС. Показано, что для обоих липидов целостность липидного бислоя без ФС сохраняется под действием ИК-облучения на продолжительном отрезке времени. В то же время, бислои, содержащие ФС в мольном соотношении 1:10 демонстрируют быстрое фоторазрушение. В случае CatPS, значимая фотодегградация модельной мембраны наблюдается уже после 10 минут экспозиции ИК свету, что говорит о более эффективном действии данного ФС по сравнению с DP5, для которого это время составляет более 30 минут.

¹ *Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-53-150006 НЦНИ_a*

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА КЕТОАЦЕТИЛЕНОВЫХ И ПИРАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ПЛАТФОРМЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА

А.С. Агарков¹, Г.В. Коноров², Ф.Б. Галиева², А.С. Сапунова¹, А.Д. Волошина¹, А.А. Муравьев¹, С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}.

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

422701 Казань, ул. Арбузова 8. E-mail: artem.agarkov@iopc.ru

² Казанский федеральный университет
420008 Казань, ул. Кремлевская 18.

Высокая реакционная способность соединений, содержащих тройную связь и сопряженную карбонильную группу, обуславливает образования из них различных гетероциклов. Целью данной работы является дизайн, а также изучение связывания ДНК и исследование цитотоксичности пиразольных и кетоацетиленовых производных каликсаренов.

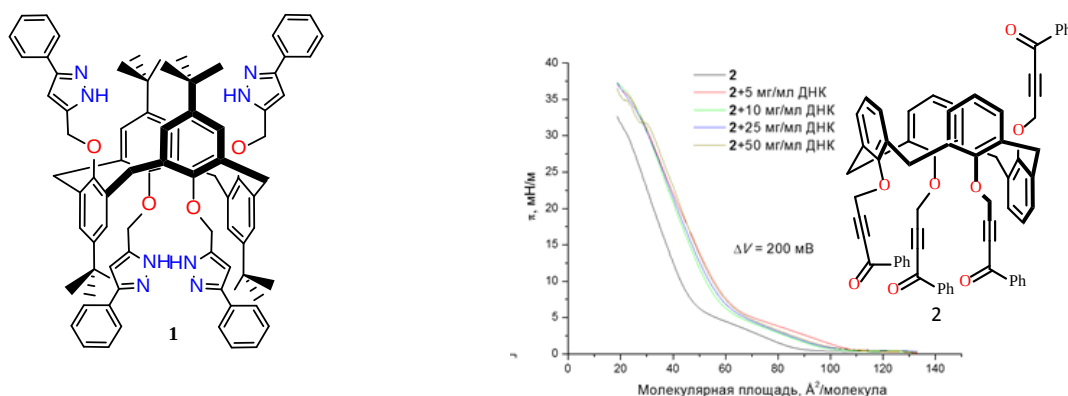


Рисунок 1 Изотерма сжатия соединения 2 на водной суофазе в присутствии ДНК

Были получены пиразольные производные из соответствующих кетоацетиленов с гидразингидратом и охарактеризованы физическими методами анализа. Установлено комплексообразование ДНК с иноновым производным каликсарена 2 на границе раздела фаз вода–воздух (Рис. 1). Пиразол 1 в форме 1,3-альтернат избирательно ингибировал рост опухолей М-HeLa, вызывая апоптоз ~50% клеток при ингибирующей концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (17-53-10016-КО-А).

РЕГЕНИРИРУЕМЫЙ ТОНКОПЛЁНОЧНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ГЕМИЦИНАИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ¹

А.В. Александрова¹, А.В. Шокуров¹, А.В. Бакиров², М.А. Щербина², В.В. Арсланов¹, С.Л. Селектор¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия e-mail: pcss_lab@mail.ru*

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

Определение катионов экологически важных металлов является одним из наиболее актуальных направлений развития молекулярной сенсорики и супрамолекулярной химии. Модификация флуорофоров рецепторными группами, позволяет получать химические соединения, обладающие одновременно высокой селективностью и чувствительностью к необходимым анализам и удобным аналитическим откликом. Данная работа посвящена разработке чувствительного элемента сенсора на основе алкилированного дитиа-азакраун-гемицинина ChIP21, селективного по отношению к катионам ртути. Показано, что формирование монослоя ChIP21 на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения установлено, что присутствие катионов бария в субфазе приводит к ориентации хромоионофорных фрагментов ChIP21 «голова-к-голове», что облегчает связывание комплементарных катионов ртути краун-эфирными группами. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое ChIP21 за счет комплексообразования. Для количественной оценки содержания ионов ртути в работе впервые применен рациометрический подход, в рамках которого введён коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов и свободного лиганда ($I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$). Для монослоёв ChIP21 на жидкой и твердой подложке получены линейные зависимости коэффициента связывания от логарифма концентрации ртути, построены калибровочные кривые. Обнаружено, что при переходе от монослоёв к пленкам на твёрдой подложке рецепторные свойства ChIP21 улучшаются. Проведено сравнение архитектур ультратонких плёнок с различной ориентацией хромоионофора и оптимизирована методика формирования сенсорных элементов.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант офи _м 16-29-05272)

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ БРЮСТЕР-УГЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (НА ПРИМЕРЕ РАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ФУЛЛЕРЕНА C₆₀)¹

Н.Ю. Боровков, А.М. Колкер

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

Брюстер-угловая микроскопия (Brewster angle microscopy, BAM) – это особый вид оптической микроскопии, обладающей низким (до 2 мкм) разрешением в плоскости анализируемой плёнки, но молекулярным разрешением в вертикальном направлении. Как следствие, её широко используют для визуализации монослоёв и детализации коллоидных процессов на водной поверхности. Сегодня такой подход выглядит архаично, ибо мало способствует развитию BAM как метода прикладной физической химии. Более актуальным кажется применение BAM для вертикального морфологического анализа, полезного при работе с тонкоплёночными наноматериалами.

В настоящем докладе кратко обобщён мировой опыт в области морфологического анализа 3D структур с помощью BAM и показаны малоизвестные возможности данного метода. Рассмотрены физико-химические механизмы вертикального роста слоёв фуллерена C₆₀, незамещённого порфиразина (Paz) и растворимых фталоцианинов (Pc) на поверхностях воды и кремния.

Согласно предлагаемой парадигме использования BAM, главным критерием качества морфологического анализа является ширина слоевого диапазона, в пределах которого удаётся распознать отдельные монослои, составляющие плёнку. В частности, была успешно интерпретирована сложная иерархия плавающих слоёв фуллерена C₆₀, начиная от оптически неразличимого субмонослоя и кончая тетраслоем. С помощью комбинации BAM и оптической спектроскопии доказано существование 3D клатратов Paz, стабилизированных интеркалированной водой. В режиме реального времени визуализирован фазовый переход 1-го рода на водной поверхности, когда молекулы Pc резко «встают» при сжатии планарного монослоя. И, наконец, обоснован гибридный способ получения фталоцианиновых плёнок, согласно которому краситель наносят на водную поверхность из раствора в слаболетучем растворителе, сжимают полученный монослой, после чего монослой переносят на твёрдую подложку совместно с интеркалированным растворителем.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00090).

ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ЭТИНИЛ- И КАРБОРАНИЛ-СОДЕРЖАЩИМИ РЕБЕРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.¹

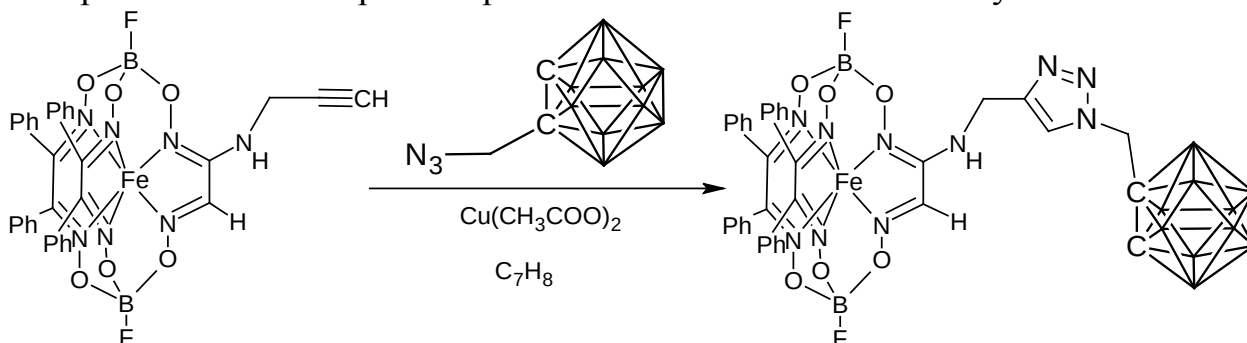
М.А. Вершинин¹, А.С. Чуприн^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3; E-mail: mvershinin@ngs.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: Alschuprin@gmail.ru

Клатрохелаты как класс химических соединений известны достаточно давно, в настоящее время есть возможность получать значительное количество новых соединений путем введения различных заместителей, существенно влияющих на физико-химические свойства комплексов в целом.

Ввод пропаргиламинной группы является удобным способом модификации клатрохелатов этинильным фрагментом для дальнейшей их функционализации. Циклоприсоединение азидов к алкинам является одним из наиболее важных путей синтеза 1H-[1,2,3]-триазолов: органические реагенты легко доступны и большинство из их функционализирующих групп инертны в условиях проводимой реакции. Использование солей меди(II) в качестве катализатора позволяет провести реакцию циклоприсоединения в мягких условиях и с высоким выходом. Успешное применение «клик»-реакции с карборансодержащими азидами может расширить возможные пути функционализации клеточных комплексов для ступенчатой модификации их апикальных и реберных заместителей и, следовательно, конструирования гибридных и многофункциональных макрополициклических систем с заданными структурными и физико-химическими свойствами, перспективными для изучения в качестве препаратов, используемых при нейтронозахватной терапии при лечении злокачественных опухолей.



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

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-50039).

НОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *п*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ¹

Б.Х. Гафиатуллин¹, В.А. Бурилов¹, Д.А. Миронова¹,
Э.Д. Султанова¹, С.Е. Соловьева², И.С. Антипин^{1,2}

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Кремлевская улица, 1; E-mail: bul1212@yandex.ru

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Арбузова улица, 8

Амфифильные катализаторы, способные сольбилизовать субстраты и проводить традиционные органические реакции в водных растворах, привлекает большое внимание исследователей. Перспективной платформой для создания самоорганизующихся каталитических наносистем является тиакаликс[4]ареновый макроцикл и его производные. Молекулы (тия)каликсаренов могут быть легко модифицированы различными функциональными группами, что позволяет синтезировать комбинированные предорганизованные амфифильные структуры, которые в свою очередь могут формировать различные функциональные наносистемы, применяемые в мицеллярном катализе.

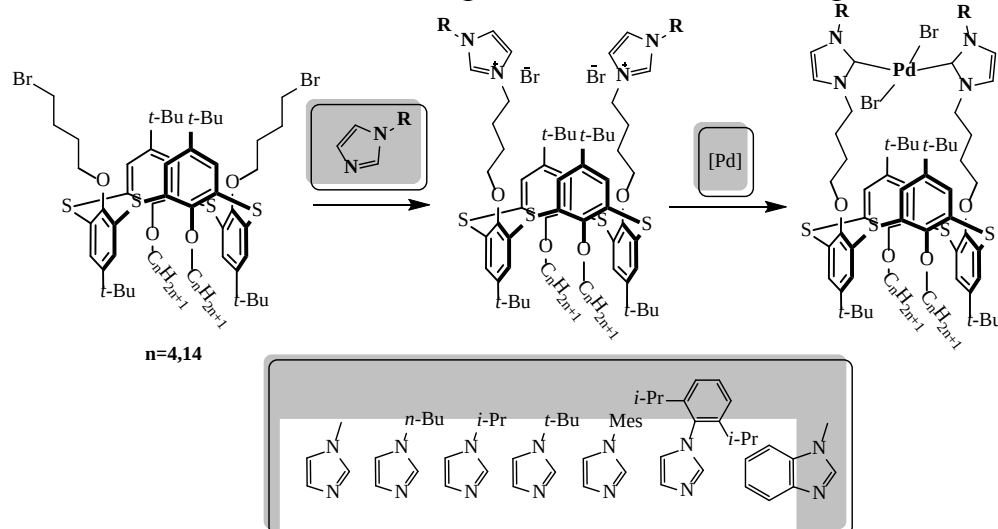


Рисунок 1. Синтетическая схема NHC комплексов переходных металлов, содержащие различные заместители.

В результате данной работы был предложен подход к синтезу новых палладиевых комплексов на основе имидазольных производных *п*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. Комплексы показали высокую каталитическую активность и селективность в реакциях кросс-сочетания, а также в реакции восстановления.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 18-73-10033

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ И ПРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Ni, Co), КАК ПРЕКУРСОРОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В.А. Жинжило¹, А.А. Басс,¹ Д.А. Иванова¹,

И.Е. Уфлянд¹, Г.И. Джардималиева²

¹*Южный Федеральный Университет E-mail: zhinzhilo@sfedu.ru*

г. Ростов -на- Дону, ул. Зорге 7.

²*НИИ Проблем Химической Физики РАН*

Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1.

Одним из перспективных направлений исследований MOF в последние годы стало их использование в качестве прекурсоров наноструктурированных материалов. Для этих целей широкое распространение получил термолиз MOF, имеющий ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методами получения наноматериалов: экономичность и экологическая безопасность, короткое время процесса, возможность легкого регулирования условий синтеза, отсутствие дорогостоящего оборудования и т.д.

Задачей исследования явился поиск способов синтеза комплексов на основе итаконатов меди, никеля, кобальта с хелатирующими N-гетероциклами, изучение их термического поведения, определение сорбционных свойств полученных соединений по отношению к углекислоте, как парниковому газу техногенного происхождения, а также использование полученных комплексов в качестве прекурсоров наноструктурированных материалов.

Нами были синтезированы комплексы итаконатов меди, никеля и кобальта с 2,2'-дипиридиллом, 1,10-фенантролином и 4'-фенил-2,6-бис-(2-пиридил)пиридином. Полученные соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- спектроскопии, РСА, изучено их термическое поведение в промежутке температур от 20 до 400°C методами ДСК и ТГА. Исследованы сорбционные свойства методом БЭТ и определен общий объем пор и распределение пор по размерам (модель ВЖН). Установлена достаточно высокая сорбционная активность по отношению к углекислому газу.

Образцы синтезированных соединений были подвергнуты термолизу в условиях самогенерируемой атмосферы при температуре 350°C. Продукты термолиза охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- спектроскопии, РСА, описана морфология их методами СЭМ, ТЭМ и АСМ. Установлено что в продуктах термолиза наноразмерные частички металлов заключены в полимерную матрицу.

Исследованы антифрикционные свойства продуктов термолиза в условиях трения на УМТ-200. Показано, что вещества значительно понижают коэффициент трения, особенно в случае с соединениями меди (наблюдается снижение коэффициента трения практически в два раза), обладают в некоторой степени «лечащим» действием на поверхности трения.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ХЛОРОФИЛЛА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Зенькевич Э.И.¹, Зенькевич Т.В.²

¹*Белорусский национальный технический университет,*

²*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь*

В большинстве случаев перенос энергии электронного возбуждения исследуется в системах с изотропным распределением молекул по объему и ориентациям. Однако в природе (фотосинтетические светособирающие антенны) и в модельных системах (пленки Ленгмюра-Блоджет, супрамолекулярные металлоорганические композиты и др.) возможна полная или частичная ориентация взаимодействующих хромофоров, которая может оказывать существенное влияние на развитие процессов миграции и эффективность фотоиндуцированных процессов.

В работе исследовано влияние ориентационного фактора на концентрационные эффекты для молекул хлорофилла «а» (Хл) в изотропных и растянутых пленках поливинилбутираля ($C = 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ М, 293 К). В изотропных пленках кривые концентрационной деполяризации и концентрационного тушения флуоресценции Хл аналогичны таким же зависимостям, полученным в растворах касторового масла. Вместе с тем, при $C \geq 10^{-3}$ М диполь-дипольное взаимодействие между мономерными молекулами Хл приводит к направленному синглет-синглетному переносу энергии от «синих» сольватов к «красным», что проявляется в батохромном смещении «мгновенных» спектров испускания в течение ~ 15 нс после возбуждающего импульса, а также в монотонном возрастании длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации.

При растяжении пленок (в $2.5 \div 5$ раз) в спектрах поглощения Хл во всем диапазоне концентраций регистрируется дихроизм, обусловленный частичной ориентацией осцилляторов тетрапиррольного макроцикла (симметрии C_{2v}) вдоль оси растяжения пленок без изменения расстояний между взаимодействующими хромофорами (для каждой концентрации). Кроме того, при возбуждении естественным светом пленки Хл характеризуются спонтанной поляризацией, которая уменьшается с ростом концентрации за счет развивающихся процессов переноса энергии. При этом концентрационная деполяризация флуоресценции Хл в растянутых пленках ПВБ оказывается менее эффективной по сравнению с таковой, измеренной для изотропных вязких растворов. Совокупность полученных экспериментальных данных в ПВБ-пленках для Хл сопоставляется с результатами теоретического анализа (метод параметров Стокса – учет ориентационных эффектов, модели Ферстера-Оре-Нокса и Бодунова – расчет поляризационной функции в условиях гомогенной миграции).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЛКИЛИРОВАННЫХ N-МЕТИЛ-D-ГЛЮКАМИНОВ И ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА¹

М.Р. Ибатуллина, Е.П. Жильцова, С.С. Лукашенко, Л.Я. Захарова

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

Флуориметрическим методом исследованы агрегационные свойства смешанных мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ с природным (аминосахарным) фрагментом - комплексов додецильного и цетильного производных N-метил-D-глюкамина [ГАМ-12(16)] с нитратом лантана ([ГАМ-12×La(NO₃)₃], [ГАМ-16×La(NO₃)₃]) с цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ) (1:1). Такая структура исследуемых ПАВ приближает их к биологическим амфифилам и может увеличить их биосовместимость. В качестве зонда использован пирен. Полученные данные сопоставлены с параметрами систем на основе лигандов ГАМ-12(16) – ЦТАБ (1:1), а также смесевых растворов лиганда с неорганической солью - ГАМ-12(16) - La(NO₃)₃ 6H₂O - ЦТАБ (1:1:1). Определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), установлена их зависимость от гидрофобности комплекса и лиганда, а также присутствия нитрата лантана в растворах ГАМ-12(16). Показано влияние гидрофобного зонда на результаты оценки агрегации в исследуемых системах – более высокие значения ККМ, определенные методом флуориметрии, по сравнению с ККМ, определенными тензиометрическим методом, а также методом кондуктометрии. Для систем комплекс(лиганд) – ЦТАБ – тушитель (цетилпиридиний бромид) – пирен определены значения чисел агрегации (N) смешанных композиций. Проведена оценка микровязкости в зоне локализации гидрофобного зонда. На примере цетильных гомологов комплекса и ГАМ установлено возрастание величины коэффициента эксимеризации пирена растворов ($K_{\text{экс}} = I_{470}/I_{395}$), содержащих гидрофобизированный ГАМ, с ростом концентрации амфифилов и существенно менее значительное концентрационное изменение $K_{\text{экс}}$ для растворов, содержащих металлокомплекс. На основании этих данных сделан вывод о более высокой степени организации смешанной металломицеллярной системы по сравнению с композицией ГАМ-16 – ЦТАБ.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00591).

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА В РАСТВОРЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА¹

Ивахненко А.А.^{а,б}, Волошин Н.А.^в, Арсланов В.В.^а, Райтман О.А.^{а,б}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9

^вНаучно-исследовательский институт Физической и органической химии
Южного Федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

Высокий интерес к изучению физико-химических свойств монослоев и ультратонких организованных пленок на границе раздела фаз обусловлен интенсивным развитием молекулярной электроники, оптических устройств обработки информации, био- и хемосенсоров. Существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств 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 спиронафтоксазины, в мероцинаниновой форме которых фенолятный атом кислорода обеспечивает координацию ионов тяжелых, переходных и редкоземельных металлов.

В настоящей работе представлены результаты изучения хемосенсорных свойств 5(гексадецилокси)-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO149) в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Показано, что в растворенном состоянии SNO149 взаимодействует с ионами алюминия, меди (II), ртути и некоторых лантаноидов. Полученные комплексы обладают интенсивной флуоресценцией в видимой части спектра. Впервые на поверхности раздела воздух/вода сформированы монослои SNO149 и изучено их взаимодействие с катионами Al^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои сенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки на основе спиронафтоксазинов термо- и фотоактивируемых химических сенсоров с хромогенным и флуоресцентным откликом на тяжелые, переходные и редкоземельные металлы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА В РАСТВОРЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

Ивахненко Д.А.^{а,б}, Любимов А.В.^в, Арсланов В.В.^а, Райтман О.А.^{а,б}

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

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

^в ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Органические фотохромные соединения, меняющие спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава, представляют интерес для областей молекулярной электроники, поскольку они могут быть использованы для создания элементов оптической памяти, молекулярных переключателей, трехмерных оптических устройств для записи и хранения информации, фотоуправляемых магнетиков, и др. Одним из наиболее перспективных классов фотохромов являются спироциклические соединения, образующие при действии на них внешнего воздействия окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависят рабочие характеристики системы. Однако для создания устройств на наноуровне требуется создать условия для работоспособности таких веществ в ультратонких пленках. С этой точки зрения метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обеспечивают возможность сборки многослойных планарных структур с задаваемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях, а управление свойствами пленок ЛБ с помощью внешних воздействий является одним из ключевых моментов при разработке молекулярных машин и механизмов, наноразмерных устройств, ультратонкой оптоэлектроники и т.д. Одним из перспективных классов соединений для молекулярных переключателей являются спиропираны, однако их свойства в монослоях до сих пор остаются малоизученными. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных и люминесцентных характеристик дифильного спиропирана SP1 в органических растворителях и на границе раздела фаз. Обнаружено, что ЛБ-пленки фотохрома в мероцианиновой форме обладают интенсивной люминесценцией в области 650 нм. Показано обратимое фотоиндуцированное разгорание/тушение флуоресценции монослоев SP1 при переходе между основным и возбужденным состоянием, что свидетельствует о принципиальной возможности создания фотопереключаемых люминесцентных устройств на основе спиропиранов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

Королева Е.О.,^{1,3} Ермакова Е.В.,^{1,2} Бессмертных-Лемен А.Г.,² Арсланов В.В.¹

¹Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

²Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

Экологический мониторинг является одной из наиболее актуальных проблем современного общества. Основная тенденция развития средств экологического контроля состоит в разработке наноразмерных устройств для работы в водных средах на основе различных хромоионофоров.

В настоящей работе исследуется новый ряд дифильных мезо-замещенных порфиринов, содержащих мезитильные, диэтоксифосфорильные и углеводородные группы, соединенные с порфириновым макроциклом через различные гетероатомы (-O, -N, -S). Исследовано влияние гетероатомов на аналитические характеристики лигандов по отношению к катионам токсичных металлов в растворах и в организованных ультратонких пленках на жидких и твердых подложках. Выяснено, что в монослоях лиганды связывают различные катионы металлов, причем природа гетероатома влияет как на селективность жидкостных сенсоров, так и на структуру образующихся комплексов. В то же время, установлено, что плёнки порфириновых лигандов, перенесенные на твёрдую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра-Шефера, селективны по отношению к катионам ртути. Данные плёнки не только обладают высокой чувствительностью и стабильны в водных растворах, но и способны к многократной регенерации. Предел обнаружения катионов ртути тонкопленочными сенсорами составил 0.1 мМ. Кроме того, 30-ти слойные пленки позволяют зафиксировать цветовые изменения при связывании катионов ртути из водных растворов до 0.01 мМ всего за 10 минут. Также, продемонстрировано преимущество дифильных мезо-замещенных порфиринов по сравнению с симметричным тетразамещенным порфирином, функционализированным двумя рецепторными диэтоксифосфорильными группами, для создания твердотельных пленочных сенсоров.

¹ Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-53-16018 и № 18-3300339). Автор выражает благодарность своим научным руководителям н.с. Ермаковой Е.В. и д.х.н., проф. Арсланову В.В.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА В МОНОСЛОЯХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА¹

Коряко Н.Е.^{1,2}, Любимова Г.В.³, Зайченко Н.Л.³,
Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.¹

¹ ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

³ ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Большинство органических фотохромных соединений обладают положительной фотореакцией, то есть обратимо окрашиваются под действием ультрафиолетового или солнечного излучения. Меньше внимания уделяется синтезу и исследованию свойств оптически активных молекул с отрицательным фотохромизмом, заключающемся в обратимом фотоиндуцированном исчезновении или изменении их окраски. Интерес к таким системам обусловлен возрастающими потребностями в создании новых оптически активных регистрирующих сред, маскировочной одежды и покрытий, автоматически меняющих окраску в зависимости от интенсивности солнечного излучения, фотоуправляемых театральные декораций и т.п. Кроме того, одним из перспективных направлений применения отрицательных фотохромов является создание на их основе оптически регулируемых сенсорных систем для определения катионов тяжелых и переходных металлов. Однако, в связи с определенными трудностями, возникающими при синтезе таких систем, их количество невелико, а свойства до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных и хемосенсорных свойств 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида (SP2) на границе раздела воздух/вода. Впервые сформированы и изучены монослои SP2 на поверхности водной субфазы. Установлено, что спиропиран сохраняет отрицательный фотохромизм при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Исследование хемосенсорных свойств монослоев этого фотохрома показало, что при добавлении в субфазу катионов алюминия, ртути или меди изотермы сжатия сдвигаются в сторону больших площадей, а интенсивность полосы поглощения SP2 в области 560 нм возрастает. Обнаруженные эффекты свидетельствуют о взаимодействии спиропирана с этими металлами на границе раздела фаз и образовании прочных комплексов. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов и хемосенсорных систем.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

ПРЯМОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА¹

Куцыбала Д.С.^а, Шокуров А.В.^а, Мартынов А.Г.^а, Арсланов В.В.^а,
Горбунова Ю.Г.^{а,б}, Селектор С.Л.^а

^{а)} *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru;*

^{б)} *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31*

Фталоцианинаты лантанидов вызывают интерес у исследователей сочетанием их высокой устойчивости и интенсивной окраски с электронной мультитабильностью плоских ароматических π -систем. Это сочетание и определяет их широкое применение в различных современных технологиях.

Данная работа посвящена исследованию реализации редокс-изомерных превращений в монослоях Ленгмюра бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия ($\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$) и его окта-бутокси-замещённого аналога. Предположе-

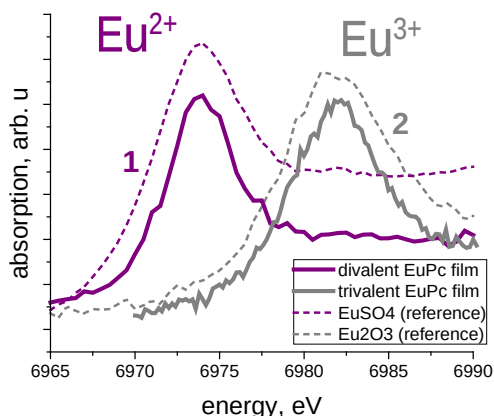


Рис. 1 – XANES спектры однослойных плёнок $\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$, сформированных при различных поверхностных давлениях: 1 – 10 мН/м, 2 – 30 мН/м, пунктирными линиями обозначены линии эталонных спектров Eu^{2+} и Eu^{3+} соответственно.

ние о существовании двух редокс-изомерных форм бис-фталоцианинатов европия было сделано на основании электронных спектров поглощения монослоёв комплекса и подтверждено спектрами XANES катионов европия в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перенесённых в различных условиях. Так пленки, сформированные при высоком поверхностном давлении, содержат в спектре XANES линии, характерные для Eu^{3+} , а в спектрах ПЛБ, перенесённых при низком давлении эти линии замещаются линиями Eu^{2+} (Рис. 1). Полученные результаты доказывают факт реализации процессов редокс-изомеризации на границе раздела воздух/вода, а также свидетельствуют о том, что редокс-изомерное состояние комплекса сохраняется при переносе монослоя на твердую подложку. Различие свойств двух редокс-изомерных форм комплекса ($\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$) подтверждено результатами электрохимических исследований ПЛБ. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется фталоцианиновым окружением, ориентацией молекул комплекса на водной субфазе и её изменением при двумерном сжатии.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-20187-мол_а_вед.

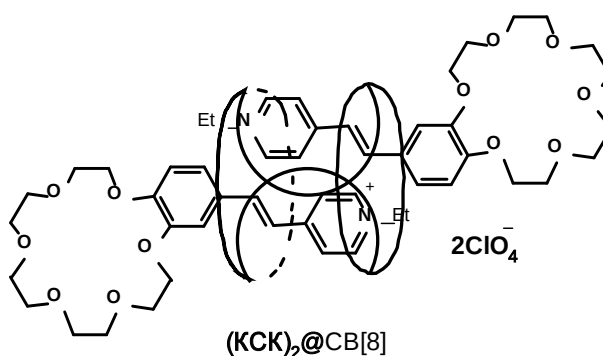
КАВИТАНДЫ КАК МИКРООКРУЖЕНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОПРОЦЕССОВ

Лобова Н.А.^{1,2}, Александрова Н.А.¹, Громов С.П.^{1,2}

¹ЦФ РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (ГУ), Долгопрудный, Россия

Молекулы, обладающие внутренней полостью – кавитанды - принято рассматривать как структурно-жесткие, играющие роль микроокружения для молекул-«гостей» и молекулярных контейнеров для проведения фотопроцессов. Наличие гидрофобной полости и возможность избирательного связывания молекул-«гостей» позволяют использовать кавитанды в качестве молекулярных ассемблеров [1]. Применение геометрических ограничений в реакционных системах даёт возможность манипулировать исходом реакции и направлять процесс в сторону желаемого продукта, включая необычные или напряжённые системы.



Степень вклада разных типов нековалентных взаимодействий зависит как от природы соединений в составе комплекса, так и от внешних воздействий. Поведение супрамолекулярного комплекса «гость-хозяин» изменяется в зависимости от системы растворителей и ее сольватирующих свойств. Сочетание молекул-«гостей», комплементарности полости кавитанда, с объёмными заместителями, тип кавитанда и тип образующегося комплекса могут играть критическую роль при комплексообразовании и проведении фотореакций.¹

Ссылки:

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

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00214.

АСМ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ TYR- И HIS-ФРАГМЕНТОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В МЕХАНИЗМАХ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ¹

Д.И. Матиенко, В.И. Бинюков, Е.М. Миль, А.А. Албантова, А.В. Лобанов
ФГБУН ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4,
matienko@sky.chph.ras.ru

АСМ широко используемый метод для характеристики различных свойств биологических, органических и неорганических материалов, связанных с поверхностью. Нами предложен новый подход к изучению методом АСМ супрамолекулярных комплексов и возможной роли водородных связей при образовании наноструктур металлокомплексов, моделирующих активные центры ферментов. Образование этих структур происходит за счет нековалентных межмолекулярных взаимодействий, и в определенной степени отражает строение комплексов, участвующих в механизмах гомогенного и ферментативного катализа. Структурные и функциональные различия между двумя ферментами Ni(Fe)-ARD Ациредуктон Диоксигеназами, участвующими в цикле синтеза и воспроизводства метионина, зависят от иона металла, связанного в активном центре фермента. Мы предположили, что различная активность Ni(Fe)-ARD по отношению к общим субстратам (Ациредуктон (ARD) и O₂) объясняется самоорганизацией катализаторов в различные супрамолекулярные структуры за счет межмолекулярных Н-связей. Показано формирование стабильных наноструктур на модифицированной кремниевой поверхности за счет межмолекулярных Н-связей на основе модельных гетеролигандных комплексов никеля, {Ni(acac)₂·Tyr·His}, (His = L-Гистидин, Tyr=L-Тирозин, h~100 nm), что может объяснить снижение активности NiARD фермента, и роль Tyr- и His-фрагментов в регулировании его активности. В случае Fe^{III}_x(acac)_yTyr_mHis_n(H₂O)_p, являющихся моделями FeARD, обнаружена самоорганизация комплексов железа при участии Tyr-фрагмента в структуры, напоминающие по форме микро трубочки тубулина (h~5 nm). Образование подобных структур может благоприятствовать активации O₂, региоселективному присоединению O₂ к Ациредуктон-лиганду и последующим реакциям, приводящим к метионину. Основываясь на литературных данных о регуляторной роли Tyr-фрагмента в функционировании ферментов (гемовых белков) семейства P450, можно было ожидать формирование наноструктур на модифицированной кремниевой поверхности за счет Н-связей на основе модельных систем. Мы действительно наблюдали самоорганизацию систем {Hem+Tyr+His} (Hem=Гемин) в стабильные наноструктуры (h~30 nm).

¹ Работа получила финансовую поддержку РАН 14П, Номер НИОКТР: АААА-А17-117121920169-0.

НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЗИД-СОДЕРЖАЩИЕ ПРЕКУРСОРЫ ННС-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТИА- И КЛАССИЧЕСКОГО КАЛИКСАРЕНА: АГРЕГАЦИЯ И КАТАЛИЗ IN SITU¹

Д.А. Миронова¹, Э.Д. Султанова¹, Р.И. Гарипова¹, В.А. Бурилов¹, С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

¹КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, улица Лобачевского, 1/29; E-mail: mir_din@mail.ru

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН,
Казань, улица Арбузова, 8

Металлорганическая химия является перспективной областью развития, успех которой в значительной степени зависит от лигандов, окружающих металлический центр и влияющих на электронные свойства, стерические факторы и степень растворимости. В настоящее время все большее внимание в качестве лигандов привлекают N-гетероциклические карбены (NHC), приходящие на смену ранее широко используемым фосфинам. Главным достоинством NHC – комплексов, выгодно отличающим их от фосфин-содержащих соединений, является их стабильность на воздухе и в водных растворах, что обуславливает их использование в катализе реакций в водных растворах. Широкие возможности для закрепления нескольких NHC – лигандов имеет макроциклическая платформа каликсаренов. Так, последовательная функционализация макроцикла гетероциклическими фрагментами и алкильными заместителями позволила получить эффективные NHC – комплексы с амфифильными свойствами. Методами динамического рассеяния света, флуоресцентного зонда было доказано образование наноразмерных агрегатов в водных растворах. Установлены каталитическая активность и селективность в различных реакциях сочетания с образованием C-C связи.

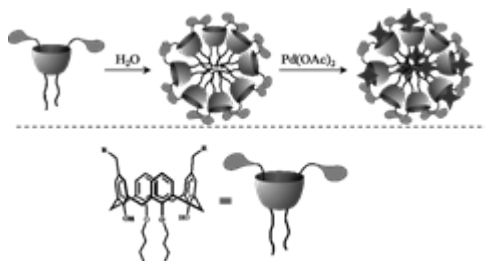


Рис.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №19-13-00095).

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ¹

А.А. Муравьев¹, А.С. Агарков¹, Ф.Б. Галиева², С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, ул. Арбузова 8; E-mail: antonm@iopc.ru.

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Ковалентная сборка рецепторных фрагментов на макроциклической платформе является удобным подходом для дизайна высокоселективных и эффективных рецепторов на ионы металлов. Особенный интерес в рамках данного подхода вызывают каликсареновые макроциклы, доступные в нескольких стереоизомерных формах.

Задачами данной работы являются дизайн и синтез пиразолильных рецепторов на нижнем ободе каликс[4]арена в стереоизомерных формах *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат* и выявление закономерностей комплексообразования в условиях жидкофазной экстракции и на границе раздела фаз вода-воздух.

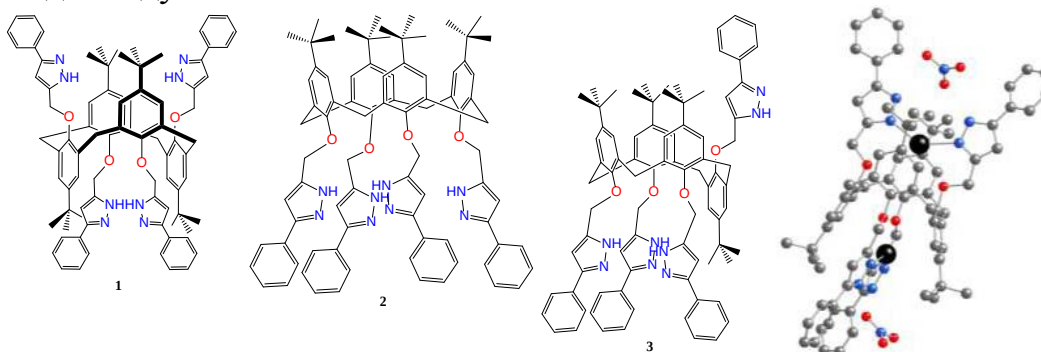


Рис. 1. Пиразолы 1–3, кристаллическая структура комплекса 1 с ионами серебра

Пиразолы в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* 1 характеризуются умеренной экстракцией ионов серебра и эрбия из водной в органическую фазу (33% и 23%, соответственно), тогда как стереоизомеры *конус* 2 и *частичный конус* 3 количественно экстрагируют ионы серебра. Анализ кристаллической структуры комплекса серебра с лигандом 1 (Рис. 1) показал формирование комплекса 1 : 1, что было также подтверждено спектрофотометрическим титрованием раствора лиганда 1 солью серебра. Полученные в результате экстракции данные комплексообразования были сопоставлены со связывающей способностью каликсаренов 1–3 на водной субфазе, содержащей ионы металлов, в составе монослоя, где также было показано взаимодействие лигандов с ионами серебра.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-03-00389).

ОРГАНОЗОЛИ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НЕИОННЫМИ ПАВ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АДсорбЦИОННОГО И ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ¹

П.С. Поповецкий

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

Стабильные концентрированные золи металлов вызывают большой интерес исследователей благодаря широким возможностям их использования в электронике, в особенности печатной. Основой чернил для печатного способа получения электронных компонентов обычно выступает серебро, благодаря его высокой электропроводности и значительной химической стойкости. Наиболее простым и удобным способом получения стабильных зольей является синтез в обратных мицеллах ПАВ. Использование органических растворителей хотя и негативно сказывается на цене и экологичности получаемых чернил, но дает больший простор для варьирования их свойств. Чаще всего для синтеза наночастиц используется АОТ. Наночастицы, стабилизированные анионным АОТ, обладают значительным ζ -потенциалом, что положительно сказывается на их стабильности и позволяет осуществить их концентрирование при помощи электрофореза. Но АОТ содержит натрий и серу, от которых довольно сложно избавиться в процессе обработки чернил. Одним из возможных способов решения этой проблемы видится использование неионных ПАВ. Однако в этом случае требуется дополнительное введение заряжающих агентов, ведь в противном случае не удастся добиться высокой стабильности и концентраций металла в органозоле, а, следовательно, и проводимости итогового покрытия.

В данной работе исследовалось изменение гидродинамического диаметра и ζ -потенциала наночастиц серебра, полученных в обратных мицеллах распространенных неионных ПАВ в *n*-декане, как при варьировании концентрации неионных ПАВ, так и при использовании анионного АОТ или более полярного хлороформа в качестве «заряжающих агентов». С использованием спектрофотометрии и вискозиметрии определены наиболее вероятные причины расхождения гидродинамического и фактического диаметра наночастиц. Для наночастиц с ненулевым ζ -потенциалом исследована применимость неводного электрофореза для концентрирования наночастиц, определен состав выделяемых концентратов, а также проводимость и морфология поверхности пленок, получаемых термической обработкой концентратов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-33-00064 мол_а).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЗИКУЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ И ХИТОЗАНА¹

Ю.С. Разуваева^{1,2}, Р.Р. Кашапов^{1,2}, А.Ю. Зиганшина¹, А.С. Сапунова¹, А.Д. Волошина¹, И.Р. Низамеев^{1,2}, М.К. Кадиров^{1,2}, Л.Я. Захарова^{1,2}

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, улица Академика Арбузова, 8*

² *ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, улица К.Маркса, 68*

Формирование наноразмерных частиц с использованием нековалентной самосборки представляет большой интерес, поскольку надмолекулярные сборки предоставляют большие возможности при разработке биомиметических систем. Чувствительные к стимулам супрамолекулярные агрегаты привлекают внимание как контейнеры для доставки лекарств.

В данной работе было исследовано образование смешанных агрегатов между каликс[4]резорцинами с сульфонатными группами на верхнем (USR) и на нижнем (LSR) ободе и хитозаном. Хитозан является биосовместимым, биоразлагаемым и нетоксичным полисахаридом. Молекула хитозана содержит большое количество свободных аминогрупп, которые протонируются в кислых условиях, что открывает возможность электростатического взаимодействия с отрицательно заряженными сульфонатными группами макроциклов. Набором физико-химических методов было подтверждено образование полимерных везикул в системах каликс[4]резорцин – хитозан.

Полученные частицы способны инкапсулировать противоопухолевый препарат доксорубицин. При этом доксорубицин более эффективно переносится через клеточную мембрану системой на основе USR независимо от концентрации лекарственного средства. Интересно отметить, что при изучении цитотоксичности загруженного в везикулы доксорубицина наблюдалось увеличение токсического действия на опухолевые клетки по сравнению с незакапсулированным препаратом. Таким образом, выявленные закономерности формирования агрегатов, обладающих инкапсулирующей способностью к гидрофильным субстратам и избирательно воздействующих на больные клетки, являются важнейшим этапом повышения эффективности и рационального использования лекарственных средств.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №17-73-20253).

КОМБИНАЦИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ПРЕДСКАЗАНИИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПВХ-ОБОЛОЧЕК ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КАБЕЛЕЙ

Хасбиуллин Р.Р., Суровяткина Е.В., Шапагин А.В.

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

e-mail: morfo@phych.ea.ru

Кабели на электростанциях играют важную роль в системах измерений, безопасности, контроля и питания. Часть кабелей обязана выполнять свои функции в неблагоприятных условиях эксплуатации, а также в условиях аварий и после них. Большая часть существующих кабельных трасс не может быть заменена как в силу условий их прокладки, так и из-за большой их протяженности, поэтому необходимо оценить фактическое техническое состояние кабелей.

Цель работы – определение кинетических зависимостей физико-химических величин полимерных частей электрических кабелей, влияющих на эксплуатационные характеристики с целью прогнозирования срока службы в заданных условиях эксплуатации.

В качестве объектов исследования были 70 образцов срезов силовых и контрольных кабелей из ПВХ, ПЭ и резины. Методами ДСК (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix), ТГА (TG 209 F1 Iris), ИК Фурье спектроскопии (Thermal Scientific Nicolet iN10) и физико-механического анализа (Zwick/Roell Z010) определены:

- термостойкость и теплофизические характеристики материалов;
- остаточная суммарная концентрация пластификаторов и величина оптической плотности сопряженных связей по анализу ИК спектров поглощения ПВХ пластиката;
- степень деструкции ПВХ пластиката;
- температуры начала окисления ПЭ образцов;
- деформационно-прочностные характеристики материалов.

На основании полученных результатов на образцах с различными эксплуатационными сроками были построены кинетические корреляционные зависимости исследованных физико-химических параметров и установлено время достижения материалом своего предельного физического состояния.

Таким образом, была проведена работа по определению остаточного срока службы, а полученные по результатам анализа данных закономерности изменения параметров, позволяют сделать предположение и дать рекомендации, по замене, либо продлению срока службы существующих кабельных трасс.

ПОЛУЧЕНИЕ АПИКАЛЬНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D-МЕТАЛЛОВ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА¹

С.А. Савкина¹, А.С. Белов¹, С.В. Дудкин¹, В.В. Новиков¹, Я.З. Волошин^{1,2}

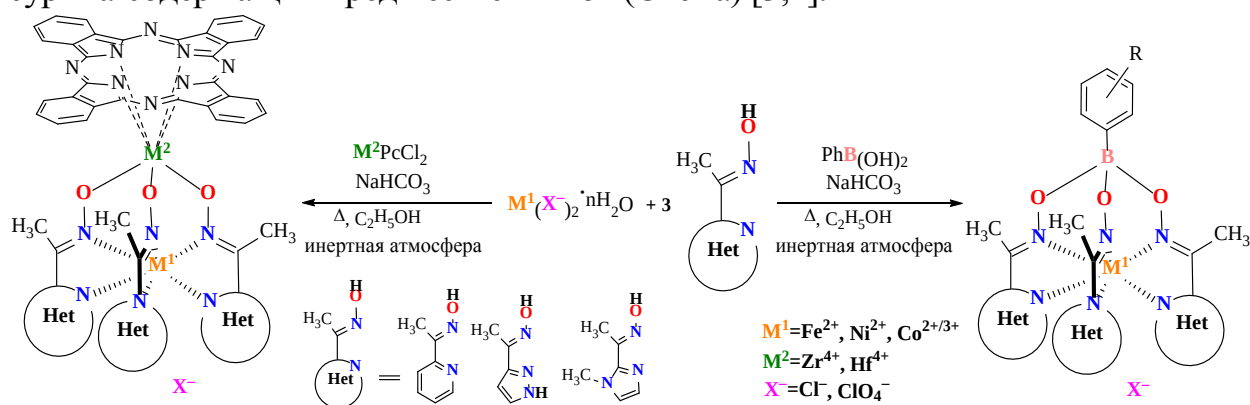
¹ФГБУН Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: savkinasveta91@mail.ru

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла и их псевдомакробициклические аналоги являются перспективными молекулярными магнитами и парамагнитными зондами [1].

Нами были получены бор-сшитые трис-пиридиноксиматные комплексы железа, никеля и кобальта(II) и было показано, что комплекс кобальта(II) проявляет свойства молекулярного магнита [2]. Аналогично нами получены псевдомакробициклические трис-пиридин-, -пиразол-, -имидазолуксиматы железа, никеля и кобальта(II) с различными борными кислотами (Схема).

Разработан прямой метод получения фталоцианинато-сшитых псевдомакробициклических трис-пиридин-, -пиразол-, -имидазолуксиматов железа, никеля(II) и кобальта(II) путем темплатной конденсации соответствующих оксимов и фталоцианинатов циркония и гафния(IV) на матрице – ионе соответствующего металла(II) без использования токсичных сурьма-содержащих предшественников (Схема) [3,4].



Состав и строение полученных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, поляризованной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

[1] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017

[2] A.A. Pavlov, S.A. Savkina et al. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6943-6951

[3] S.V. Dudkin, S.A. Savkina et al. *Macroheterocycles*. **2018**, 11, 418-420.

[4] S.A. Savkina, S.V. Dudkin et al. *Macroheterocycles*. **2019**, doi:10.6060/mhc190550d.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10475) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №19-03-00357 и 18-29-23007).

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННОГО ЭФФЕКТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФЕРСТЕРОВСКИЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ¹

Н.Х. Ибраев, Е.В. Селиверстова, Д.А. Темирбаева, А.А. Ищенко

¹*Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Университетская 28;*

E-mail: niazibrayev@mail.ru

²*Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина. E-mail: al.al.ishchenko@gmail.com*

Межмолекулярный перенос энергии электронного возбуждения является одним из ключевых процессов в трансформации поглощенной световой энергии в другие виды. Целью настоящей работы явилось исследование влияния плазмонного резонанса наночастиц (НЧ) серебра на безызлучательный перенос энергии (ПЭ) в ряду катионных полиметиновых красителей.

В качестве донора энергии использованы Родамин 6Ж (Р6Ж) и полиметиновый краситель **1**. В качестве акцептора использован полиметиновый краситель **2**. Перенос энергии исследован в этанольных растворах при постоянной концентрации молекул донора, равной 10^{-5} моль/л. Концентрация молекул акцептора изменялась от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л, а – НЧ серебра в растворах красителя – в диапазоне от $6 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{12}$ частиц/л. Сферические НЧ Ag диаметром 48 нм в этиловом спирте получены абляцией мишени серебра второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера.

Изучено влияние НЧ серебра на спектрально-люминесцентные характеристики индивидуальных растворов исследуемых красителей. Полученные результаты показали, что интенсивность флуоресценции исследуемых красителей в присутствии НЧ Ag возросла почти на 20% для обоих доноров энергии, и на 12% для акцептора энергии по сравнению со значениями в отсутствии этих НЧ.

При исследовании влияния локального плазмонного резонанса на процесс ПЭ в парах красителей Р6Ж–2 и 1–2 донорно-акцепторные растворы возбуждали в полосе поглощения донора энергии ($\lambda_b = 488$ нм). При добавлении акцептора в раствор донора наблюдалось тушение флуоресценции и сокращение времени жизни последнего. При этом в красной области спектра появляется флуоресценция полиметинового красителя **2**. В случае пары красителей **1** и **2** эффективность переноса энергии E_{ET} намного ниже, чем в паре Р6Ж – краситель **2**, и равна 0,06 и 0,2, соответственно. В присутствии НЧ Ag наблюдается прирост эффективности переноса энергии и составляет 44 и 67% для пар Р6Ж–2 и 1–2, что, преимущественно, связано с ростом константы скорости переноса энергии.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Республики Казахстан (грант № BR05236691).

ГИБРИДНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ АНАЛИТОВ

А.А. Стекольников, Е.В. Скорб

Университет ИТМО, Международная лаборатория «Растворная химия передовых материалов и технологий», Санкт-Петербург, Ломоносова, 9;

E-mail: stekolshikova@scamt-itmo.ru

Носимые сенсорные системы, позволяющие осуществлять мониторинг биологических данных человеческого организма в режиме реального времени, являются многообещающими устройствами для персонализированной медицины. В частности, потенциометрические ионоселективные электроды (ИСЭ) могут использоваться для обнаружения различных биологических маркеров в жидкостях организма.

Несмотря на универсальность обычных жидкостных ИСЭ, их прямое применение к реальным образцам ограничивается вертикальными измерениями. Использование твердотельных ИСЭ позволяет преодолеть эти недостатки. Тем не менее, полностью твердотельные ИСЭ имеют ряд проблем, таких как наличие дрейфов сигнала, создаваемого сложными матрицами и плохой воспроизводимости по частям.

В данной работе описывается разработка и изготовление гибкой ионоселективной углеродной клейкой ленты для потенциометрических измерений ионов калия и натрия. Такая чувствительная платформа состоит из клейкой ленты, с иммобилизованной в полиэлектролитных слоях ион-селективной мембраной. Вовлеченный раствор соли в полиэлектролитные слои представляет собой псевдо-внутренний раствор, и в комбинации с углеродной проводящей пастой на клейкой ленте образует ион-электронный преобразователь. Требуемая селективность для целевого аналита достигается с помощью подходящего ионофора. Данный подход позволяет изготовить дешевые, гибкие, планарные сенсоры с улучшенными аналитическими характеристиками по сравнению с ранее разработанными твердоконтактными сенсорами.

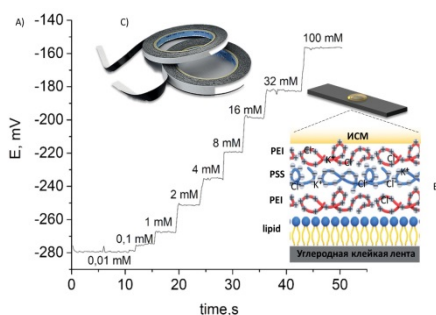


Рисунок 1. А) Пример аналитического сигнала, Б) конструкция сенсора, на основе С) углеродной клейкой ленты

ПОСТРОЕНИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПЛАНАРНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЯХ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ

Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

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

Москва, Ленинский пр., 31

Интеллектуальные информационные системы (ИИС), предназначенные для реконструкции внутреннего строения наноструктурированных систем, основанные на применении методов искусственного интеллекта при обработке данных оптической спектроскопии и микроскопии представляют в области наноэлектроники несомненный интерес. Особо перспективным в этой связи является использование в ИИС алгоритмов, позволяющих проводить цифровую обработку «зашумленных» оптических спектров и слабоконтрастных микроскопических изображений интегральных схем. Как правило такие алгоритмы используют обучающую информацию, полученную поиском в заданной исследователем предметной области.

В данной работе представлены методические принципы построения обучаемой модульной ИИС для бесконтактного неразрушающего контроля и классификации самоорганизующихся гибридных наноконкомпозитов на основе 2-мерных архитектурных ансамблей многослойных металл-оксидных наночастиц, используемых при создании новых типов нейропроцессоров и систем энергонезависимой памяти методами планарной нанотехнологии.

В качестве информационно-оптического модуля ИИС, где первичная обработка спектров эллипсометрических параметров может проводиться непосредственно в поляризационно-оптическом тракте прибора, использован метод спектральной Фурье-эллипсометрии. Для реконструкции внутреннего строения и состава тонких наноструктурированных слоев разработан спектрофотографический модуль, в котором использован метод спектрофотографической обработки эллипсометрических параметров, получаемых при различных длинах волн зондирующего излучения и последующего решения обратной задачи реконструкции типа интегрального уравнения Фредгольма 1 рода с использованием априорной и обучающей информации. Для этого разработаны алгоритмические принципы непрерывного обучения спектрофотографического модуля ИИС с использованием выборок обучающей информации по данным атомно-силовой микроскопии и Раман-спектроскопии. Поскольку такие обратные задачи для решения требуют оптимизации по ограниченному набору исследуемых параметров наносистемы, при этом решается классическая задача распознавания образов.

С целью тестирования разрабатываемой ИИС проведено модельное исследование планарно-технологических процессов низкотемпературного роста и самоорганизации металл-оксидных и гибридных металл-оксид-полимерных наноконкомпозитов на основе 2-мерных архитектурных ансамблей реактивно осажденных металл-оксидных наночастиц железа на полимерной подложке, перспективных при построении новых типов гибких мемристоров на основе железо-оксидных резистивных нанопереклюателей.

Показано, что по полученным спектрам эллипсометрических параметров после обучения и обработки спектрофотографическим модулем ИИС, можно оценить распределение фазового состава по объему слоя наноконкомпозита в процессе его роста и латеральной самоорганизации. При этом результаты контроля (по данным разработанной ИИС) фазового состава наноконкомпозита коррелируют с независимыми данными Раман-спектроскопии и резистометрии. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки данных по нелинейным электрическим свойствам металл-оксид-полимерного наноконкомпозита далее прогнозировать электрические свойства гибридных мемристоров на всех стадиях их роста и формовки по данным только бесконтактного in-situ оптического контроля.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ МОНОСЛОЯМИ ДОНОРА И АКЦЕПТОРА, СОСТОЯЩИМИ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ¹

И.И. Шепелева¹, А.В. Шокуров¹, Н.В. Коновалова², В.В. Арсланов¹,
П.А. Панченко³, С.Л. Селектор¹, Ю.В. Федоров³

¹ ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4,
e-mail: pcss_lab@mail.ru

² РТУ-МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр-т Вернадского, 86

³ ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, 28

Процесс резонансного переноса энергии по Фёрстеру (FRET) находит применение во многих областях науки и техники: в биомедицинских исследованиях, фотогальванических системах, химических датчиках. Известно, что эффективность FRET зависит от расстояния между донором (D) и акцептором (A) энергии. Методы Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) предоставляют возможность создавать планарные системы с заданными расстояниями между молекулами флуорофоров. Оказалось, что закономерности переноса энергии в таких системах отклоняются от теории FRET.

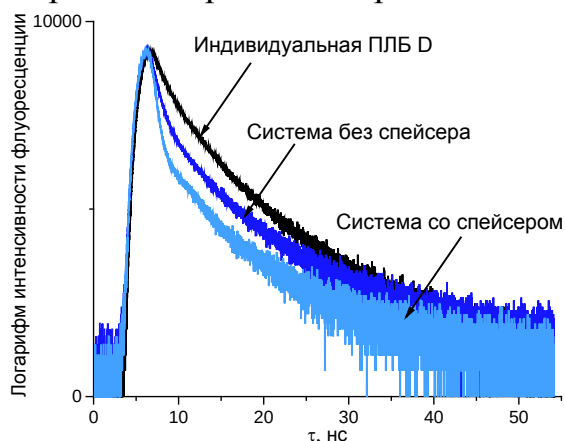


Рис. 1 — Кривые затухания флуоресценции D в исследуемых системах

В данной работе с использованием методов ЛБ и ЛШ были сформированы системы из близких и различающихся по составу и строению флуорофоров. Донором во всех случаях служил монослой дифильного производного 1,8-нафталимида, а в качестве акцепторов были подобраны другое производное 1,8-нафталимида и производное тетрафенилпорфирина. В качестве спейсера, разделяющего монослои D и A, выступали монослои октадециламина и стеариновой кислоты. Наличие и эффективность

процесса FRET в сформированных полислойных системах были исследованы методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Анализ кривых затухания флуоресценции D (рис. 1) подтвердил как реализацию эффективного безызлучательного переноса энергии в исследуемых системах, так и наличие аномалии: независимо от природы A и состава спейсера во всех плёнках зависимость эффективности переноса энергии от расстояния между монослоями D и A имеет максимум при ненулевой толщине спейсерного слоя, что противоречит классической теории FRET.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-03-00538 и № 16-29-05284).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM AND EXCITED STATES OF NON-PLANAR MESO-PHENYL-SUBSTITUTED PD-OCTAETHYL-PORPHYRINS (EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL DATA)¹

Zenkevich E.¹, Gorski A.², Kijak M.², Starukhin A.³, Knyukshto V.³, Semeikin A.⁴,
Lyubimova T.⁴, Waluk J.³

¹National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus

²Institute of Physical Chemistry, PAN, Warsaw, Kasprzaka 44/52, Poland

³B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 220072 Minsk, Belarus

⁴Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

At the moment, it is well-documented that the structural organization of tetrapyrrole complexes *in vivo*, in which chromophore molecules are in nonplanar labile conformations due to the interaction with biological environment, is a tool of subtle controlling enzymatic and photocatalytic properties of natural porphyrins. It means that the observed changes of spectral–luminescent properties and redox parameters of interacting subunits, can be caused not only by purely electronic effects but also by non-planar deformations of the tetrapyrrole macrocycle itself.

We have shown for the first time that mono- and di-*meso*-phenyl substitution in octaethylporphyrins and their Pd-complexes leads to the drastic shortening of triplet lifetimes (by ~1000 times in degassed toluene solutions at 293 K). In the case of Pd-octaethylporphyrin molecules (Pd-OEP) we have succeeded to compare spectral-kinetic results for pump-probe and phosphorescent measurements giving us the unique direct information concerning the influence of the non-planarity increase in a wide temperature range on all parameters of triplet states and their variation: i) T-state energy, ii) phosphorescence lifetime in comparison with T₁-T_n transient absorption decay, iii) phosphorescence quantum efficiency, iv) conformational and temperature change of the energy gap $\Delta E = E(S_1) - E(T_1)$, v) activation energy of temperature dependent phosphorescence rate constant for planar PdOEP and non-planar Pd-OEP-*meso*(Ph)_n molecules. The transition from planar Pd-OEP molecule to the sequential set of sterically hindered compounds (last one, Pd-5,10,15,20Ph-OEP) manifests itself in the noticeable shortening of T-states and drastic decrease of the efficiency of singlet oxygen generation. The increase of the non-planar deformations of π -conjugated tetrapyrrole macrocycle manifests itself in noticeable changes of magnetic circular dichroism (MCD) spectra what was not studied before. To explain the experimental MCD findings the so-called perimeter model was used. Based on quantum chemical analysis (DFT, and TD-DFT calculations) it was concluded that MCD peculiarities can be described by perimeter model with an excellent accuracy even in the case of the essential non-planarity of π -conjugated macrocycle.

¹ Financial support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant No 645628) as well as from BSPSR Program "Convergence–2020 3.03" and "Convergence–2020 3.01" (Belarus) is gratefully acknowledged.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ENERGY AND ELECTRON TRANSFER IN COVALENTLY LINKED DYADS AND TRIADS CONTAINING TRYPTOPHAN, DEUTEROPORPHYRIN AND NAPHTHOQUINONE¹

Zenkevich E.I.¹, Larkina E.A.², Kononova N.V.², Stupak A.P.³

¹*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus.*

²*MIREA – Russian Technological University, M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, 119571 Moscow, Russia.*

³*B.I. Stepanov Institute of Physics NAS B, 220072 Minsk, Belarus*

At the moment, the study of artificial nanoassemblies containing tetrapyrrolic compounds and other functional organic/inorganic components are of fundamental importance as models for mimicking and the detailed study of the energy/electron transfer processes taking place in living photosynthetic systems. The covalent linkage between supposedly essential components is considered to be one way of the supramolecular chemistry which provides a vast range of diverse supramolecular systems. It is evident that covalently linked multicomponent systems possess favorable characteristics for light harvesting and/or charge separation that is necessary for practical nanodevices.

We have studied quantitatively (both experimentally and theoretically) the dynamics of non-radiative relaxation processes for covalently linked dyads containing deuteroporphyrin attached via β -positions to naphthoquinone or to one or two tryptophane residues. These results have been used on the next step upon study the energy deactivation processes for tryptophane and porphyrin subunits in covalently linked tryptophane–porphyrin–quinone triad. Doing so, steady-state and time-resolved spectral-fluorescent characteristics have been measured for covalently linked dyads and triads in solutions of various polarity at 293 K. For the tryptophan-porphyrin dyad it was shown that experimental ($\Phi_{ET}^{exper} = 0.75$) and theoretical ($\Phi_{ET}^{theor} = 0.87$) values of the energy transfer efficiency are in a reasonable agreement and the Foerster theory of inductive resonance is still applicable to weakly interacting donor-acceptor systems at intercenter distances $R_{DA} \approx 19 \div 25$ Å. In the case of porphyrin-quinone dyad and tryptophan-porphyrin-quinone triad in dimethylformamide at 293 K, it was argued that the porphyrin fluorescence quenching may be appropriately described by the semi-classical Marcus theory as an endergonic or moderately exergonic non-adiabatic photoinduced electron transfer occurring within the “normal” region with the rate constant $k_{PET} = 2.7 \cdot 10^8$ s⁻¹. The quantitative experimental and theoretical analysis of both energy and photoinduced electron transfer processes for the systems under study leads to the conclusion that the formation of folded conformations are hardly realized for the dyads and triads in liquid solvents at ambient temperature.

¹ Financial support from the program BSPSR “Convergence–2020 3.03” and BRFB Grant № $\Phi 18P-314$ is gratefully acknowledged.

ЖИДКОФАЗНОЕ ФОРМОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ПЛЁНОК: НОВЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ СИСТЕМНЫХ ПРОБЛЕМ¹

Н.Ю. Боровков, А.М. Колкер

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

Поликристаллические пленки незамещённого фталоцианина цинка (ZnPc) находят применение в органической фотовольтаике и молекулярной электронике. Важнейшие прикладные результаты относятся к плёнкам, полученным из газовой фазы, тогда как технологии жидкофазного формования функциональных плёнок ZnPc практически отсутствуют. Анализ научной литературы позволяет очертить три проблемы, которые необходимо решить в первую очередь: а) низкая растворимость ZnPc в летучих органических растворителях; б) формирование «кофейных» колец вместо плёнки; в) хаотичная кристаллизация с образованием игольчатых разнокалиберных частиц. Поскольку источником этих проблем является собственно природа ZnPc, далеко не очевидно, что технология формования плёнок незамещённых фталоцианинов прямо из раствора в принципе реализуема.

Тем не менее, в настоящем докладе представлены экспериментальные факты, указывающие на такую возможность. В качестве жидкофазной технологической среды использованы бинарные системы, состоящие из поляризуемого растворителя и многофункционального модификатора, одновременно играющего три роли – солубилизатора, выравнивателя плёнки и регулятора кристаллизации. Причём реализация этих функций в процессе формования стимулируется правильно подобранным растворителем. Как следствие, при оптимальном сочетании компонентов жидкой фазы проявляется синергизм растворителя и модификатора, выражающийся в резком – на три порядка и более – увеличении растворимости ZnPc, эффективном подавлении конвективного фактора в жидкой плёнке и формировании микрокристаллов с призматическим, а не игольчатым габитусом.

В качестве материального свидетельства в пользу новой технологической парадигмы предъявлена поликристаллическая плёнка, полученная капельным методом из раствора ZnPc в бинарной системе цикlopентанон–3-диметиламино-1-пропанол.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00090).

ОБРАЗОВАНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРОФИЛЛА И ФТАЛОЦИАНИНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИКИСЛОТ¹

О.Н. Бржевская¹, Е.Н. Дегтярев^{1,2}, О.С. Неделина¹, Н.Б. Сульимова¹,
В.А. Фомичев³, А.В. Кузин³, С.А. Муравьева³, А.В. Лобанов^{1,2,3}

¹ФГБУН Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук; E-mail: avlobanov@mail.ru

³Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии

Рассмотрена возможность фотопереноса e^- в системах флуорофор (хлорофилл, Mg-Хл или фталоцианин алюминия, Al-Фц) – оксикислота (неорганический фосфат или силикагель) с помощью метода ЭПР.

Проводили фотоионизацию Mg-Хл или Al-Фц (8×10^{-5} моль/л) в водных замороженных (77 К) средах, содержащих NaH_2PO_4 (0.5 моль/л). При облучении этих систем светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda = 240\text{--}390$ нм или >320 нм в спектрах ЭПР наблюдали образование катион-радикалов $\text{Mg-Хл}^{\bullet+}$ или $\text{Al-Фц}^{\bullet+}$ и продукта диссоциативного захвата низко-энергетического электрона (≤ 2 эВ) – атома водорода по схеме



что свидетельствует о фоторазделении зарядов в системе флуорофор/фосфат. Аналогичная картина наблюдалась при облучении флуорофоров, адсорбированных на силикагель. Катион-радикалы $\text{Mg-Хл}^{\bullet+}$ и $\text{Al-Фц}^{\bullet+}$ стабилизируются в кислотных средах. В модели флуорофор/фосфат в присутствии перехватчика электрона KNO_3 или 2-метил-1,4-нафтохинона (витамин K_3 , $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) сигнал ЭПР атома водорода исчезает и регистрируется сигнал анион-радикала NO_3^{2-} или усиление синглетного сигнала от катион-радикала хлорофилла $\text{Mg-Хл}^{\bullet+}$ соответственно. В случае витамина K_3 (10^{-4} моль/л) помимо усиления сигнала от $\text{Mg-Хл}^{\bullet+}$ сигнал от атома водорода в ~ 2.5 раза меньше, чем в отсутствие нафтохинона. Дополнительное введение донора электрона ЭДТА в систему не оказало значительного влияния на спектр ЭПР. Также показано, что интенсивность сигнала атома водорода в спектрах ЭПР при освещении образцов светом с $\lambda > 320$ нм увеличивается с ростом концентрации H_2PO_4^- и при увеличении доли силикагеля.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00539).

ПОЛИДИАЦЕТИЛЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ – ННС НОСИТЕЛИ ДЛЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА¹

А.М. Валяхметова¹, В.А. Бурилов¹, Д.А. Миронова¹, Э.Д. Султанова¹,
С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Кремлевская улица, 18; E-mail: avaliyahmetova@mail.ru

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Арбузова улица, 8

Конъюгированные полимеры – полидиацетилены, содержащие чередующие двойные и тройные связи, обладают уникальным свойством проявлять хроматические свойства при внешнем механическом, термическом или химическом воздействии. Полидиацетилены могут быть получены путем полимеризации 1,3-бутадиенов при УФ облучении. Конъюгация диацетиленов с (тия)каликс[4]аренами, обладающими несколькими центрами связывания, позволяет создавать пространственно предорганизованные амфифильные структуры с рецепторными и хроматическими свойствами. Наличие на (тия)каликс[4]ареновой платформе имидазольных фрагментов и способность таких соединений образовывать в водной среде высокоупорядоченные полидиацетилен-содержащие частицы позволяет *in situ* проводить различные реакции кросс-сочетания в присутствии ацетата палладия (II). Преимуществом полученных мицеллярных систем является их способность солубилизировать водонерастворимые субстраты и проводить традиционные органические превращения в водных растворах, в отличие от простых каталитических систем.

В данной работе проведен синтез имидазольных производных (тия)каликс[4]арена, содержащих полимеризуемые фрагменты 10,12-пентакозадиеновой кислоты, исследована каталитическая активность макроциклов *in situ* в реакциях кросс-сочетания в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в водных растворах.

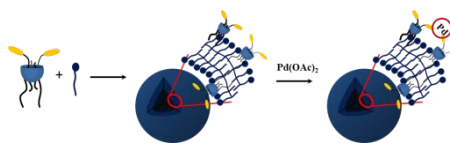


Рисунок 1. Полидиацетилен-содержащие частицы на основе имидазольных (тия)каликс[4]арена.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №19-13-00095).

АМФИФИЛЬНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ННС-ЛИГАНДЫ ДЛЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА¹

Р.И. Гарипова¹, В.А. Бурилов¹, Д.А. Миронова¹, Э.Д. Султанова¹,
С.Е. Соловьева², И.С. Антипин^{1,2}.

¹ ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Казань, Кремлевская улица, 18; E-mail: aukhadieva.ramilya@yandex.ru
² ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Ак. Арбузова улица, 8.

Комплексы переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (ННС) занимают важное место в гомогенном металлокомплексном катализе. Интерес к азотсодержащим гетероциклическим карбенам в качестве лигандов связан с их повышенной термической и гидролитической стабильностью¹.

Объединение каликсареновой платформы с ННС-лигандами существенно расширяет потенциал применения полученных на их основе комплексов переходных металлов. Возможность селективной функционализации верхнего и нижнего ободов макроциклов позволяет регулировать число и расположение ННС-лигандов.

В данной работе представлена стратегия синтеза амфифильных (тия)каликсаренов с имидазолиевыми и азидоалкильными фрагментами для дальнейшего получения полимерных ННС-металлокомплексов.

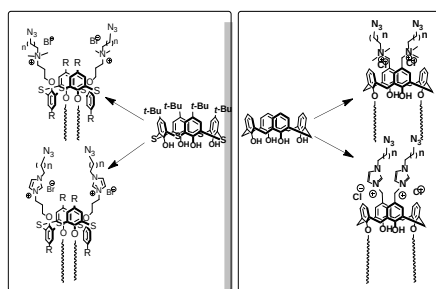


Рисунок 1. Структуры целевых производных каликс[4]арена.

Литература

1. Глушков В.А., Валиева М.С., Майорова О.А., Байгачева Е.В., Горбунов А.А., *ЖОрХ*, 2011, 2, 238-243.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ 19-13-00095).

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННОГО ЭФФЕКТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ¹

Р.Х. Джанабекова, Н.Х. Ибраев

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

Вещества, находящиеся в непосредственной близости от металлических наноструктур испытывают существенные изменения оптических характеристик. Такие изменения могут быть применены в таких приложениях, как анализ химических и биологических веществ с использованием спектроскопических методов.

В данной работе исследовано влияние плазмонного эффекта островковых пленок серебра (ОПС) на флуоресценцию и спектры комбинационного рассеяния пленок антрацена.

Островковые пленки получены методом магнетронного напыления серебряной пленки толщиной 10 нм с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 200 °С. При отжиге происходит самоорганизация сплошной серебряной пленки в островковую. Спектр поглощения полученной ОПС имеет полосу плазмонного резонанса на 678 нм, что свидетельствует об образовании крупных частиц (до 100 нм).

Пленки ароматического углеводорода наносили на чистую кварцевую подложку и ОПС центрифугированием спиртового раствора антрацена концентрацией 10^{-3} моль/л.

Флуоресценция образцов исследовалась на спектрофлуориметре Agilent Eclipse. Спектры комбинационного рассеяния пленок были получены на конфокальном микроскопе Confotec MR 520 при возбуждении He-Ne лазером (длина волны излучения 632,8 нм).

Полученные результаты показывают, что на островковой пленке серебра происходит сильное тушение свечения люминофора. Интенсивность флуоресценции антрацена на ОПС более чем в 30 раз ниже излучения люминофора на чистой кварцевой подложке. Это объясняется непосредственным контактом возбужденных молекул с наночастицами металла, приводящее к уменьшению эффективности излучения. В то же время в результате плазмонного резонанса спектр комбинационного рассеяния пленки антрацена на ОПС демонстрирует значительное усиление интенсивности рамановского сигнала (как минимум в 300 раз), т.е. наблюдается гигантское комбинационное рассеяние.

* Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования (грант № BR 05236691) МОН РК.

SURFACE EFFECTS, OPTICAL PROPERTIES AND EXCITED ENERGY RELAXATION PROCESSES IN NANOCOMPOSITES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AND DYES¹

Zenkevich E.¹, Sheinin V.², Kulikova O.², Selyshchev O.³, Dzhagan V.⁴, Stroyuk A.⁵,
Raevsкая A.⁵, Koifman O.², von Borczyskowski C.³, Zahn D.R.T.³

¹*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*

²*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, 153045 Ivanovo, Russia*

³*Institute of Physics, University of Technology, Chemnitz, D-09107, Germany*

⁴*G. V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

⁵*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

At the moment, a prominent class of organic-inorganic nanostructures is related to colloidal semiconductor quantum dots (QDs) in combination with organic dye molecules. Nanocomposites of this type are perspective for applications in sensorics, photovoltaics and biomedicine. The main obstacle on the path to develop efficient QD-based nanomaterials is our limited understanding of QD surfaces, their interaction with attached functionalized organic molecules, and their impact on QD excited states relaxation, including charge/energy transfer between QDs and attached functionalized molecules. Methods of optical spectroscopy (steady-state, time-resolved and single objects detection) are fundamental to our understanding of the structural, organizational, and dynamic properties of QDs and QD-based nanocomposites because a wide variety of complementary, modern non-invasive optical techniques possessing high sensitivity and specificity.

The intention of this report is a comparative description of surface properties, structural dynamics and pathways of excitation energy relaxation processes in QD-Dye nanocomposites. Here, we would like to characterize these questions for QD-Dye nanocomposites of two types: i) nanoassemblies based on TOPO- or amine-capped CdSe/ZnS QDs surfacely attached by non-covalent binding interactions with tetra-*meta*-pyridyl-porphyrin or perylene diimide molecules in solutions at 77-295 K, and ii) nanoassemblies including Ag-In-S, and Ag-In-S/ZnS core/shell QDs (AIS, AIS/ZnS) stabilized by thioglycolic acid (TGA) or glutathione (GSH) as native ligands, and coupled with 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyrin tetraiodide (H₂P) molecules via Coulomb attraction between negatively charged terminal groups of TGA and GSH ligands and positively charged sites of H₂P molecules. Concluding, here we show that surface-mediated processes dictate the probability of several of the most interesting and potentially useful photophysical phenomena observed not only for colloidal QDs but for porphyrin molecules also.

¹ Financial support from BSPSR Program "Convergence 2020 - 3.03" (Belarus), BRFFR grant № Φ 18P-314 (Belarus-Russia) and Volkswagen project № I/79 435 (Germany) is gratefully acknowledged.

MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM AND EXCITED STATES OF NON-PLANAR MESO-PHENYL-SUBSTITUTED PD-OCTAETHYL-PORPHYRINS (EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL DATA)¹

Zenkevich E.¹, Gorski A.², Kijak M.², Starukhin A.³, Knyukshto V.³, Semeikin A.⁴,
Lyubimova T.⁴, Waluk J.³

¹National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus

²Institute of Physical Chemistry, PAN, Warsaw, Kasprzaka 44/52, Poland

³B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 220072 Minsk, Belarus

⁴Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

At the moment, it is well-documented that the structural organization of tetrapyrrole complexes *in vivo*, in which chromophore molecules are in nonplanar labile conformations due to the interaction with biological environment, is a tool of subtle controlling enzymatic and photocatalytic properties of natural porphyrins. It means that the observed changes of spectral–luminescent properties and redox parameters of interacting subunits, can be caused not only by purely electronic effects but also by non-planar deformations of the tetrapyrrole macrocycle itself.

We have shown for the first time that mono- and di-*meso*-phenyl substitution in octaethylporphyrins and their Pd-complexes leads to the drastic shortening of triplet lifetimes (by ~1000 times in degassed toluene solutions at 293 K). In the case of Pd-octaethylporphyrin molecules (Pd-OEP) we have succeeded to compare spectral-kinetic results for pump-probe and phosphorescent measurements giving us the unique direct information concerning the influence of the non-planarity increase in a wide temperature range on all parameters of triplet states and their variation: i) T-state energy, ii) phosphorescence lifetime in comparison with T₁-T_n transient absorption decay, iii) phosphorescence quantum efficiency, iv) conformational and temperature change of the energy gap $\Delta E = E(S_1) - E(T_1)$, v) activation energy of temperature dependent phosphorescence rate constant for planar PdOEP and non-planar Pd-OEP-*meso*(Ph)_n molecules. The transition from planar Pd-OEP molecule to the sequential set of sterically hindered compounds (last one, Pd-5,10,15,20Ph-OEP) manifests itself in the noticeable shortening of T-states and drastic decrease of the efficiency of singlet oxygen generation. The increase of the non-planar deformations of π -conjugated tetrapyrrole macrocycle manifests itself in noticeable changes of magnetic circular dichroism (MCD) spectra what was not studied before. To explain the experimental MCD findings the so-called perimeter model was used. Based on quantum chemical analysis (DFT, and TD-DFT calculations) it was concluded that MCD peculiarities can be described by perimeter model with an excellent accuracy even in the case of the essential non-planarity of π -conjugated macrocycle.

¹ Financial support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant No 645628) as well as from BSPSR Program "Convergence–2020 3.03" and "Convergence–2020 3.01" (Belarus) is gratefully acknowledged.

ЭЛЕКТРОННАЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE/ZNS И КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН-ХИНОН¹

Мотевич И.Г.¹, Стрекаль Н.Д.¹, Зенькевич Э.И.², Маскевич С.А.³

¹ Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 230023 Гродно, Беларусь

² Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Беларусь

³ Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, 220070 Минск, Беларусь

Нанопотоника, основанная на принципах самосборки функциональных наноструктур с участием полупроводниковых квантовых точек (КТ) является основой для развития фундаментальных и прикладных исследований. При этом интерфейсные явления в нанокompозитах «КТ-органический хромофор» (обмен лигандами, фотоиндуцированный перенос заряда, безызлучательный перенос энергии, перенос электрона в условиях квантового ограничения и др.) определяют функциональные возможности таких наноструктур

В докладе представлены результаты спектрально-кинетического исследования нанокompозитов на основе гидрофобных полупроводниковых стабилизированных триоктилфосфин оксидом (ТОФО) КТ CdSe/ZnS (диаметр ядра $d_{\text{CdSe}}=4.0$ нм, содержащих 2 монослоя ZnS с общей толщиной 1 нм, кв. выход свечения 30%) и молекул тетрафенилпорфирина с ковалентно присоединенным хиноном за счет эфирной связи в *para*-положении мезофенила (TRP-Q). Показано, что при 293 К в хлороформе формирование нанокompозитов КТ-TRP-Q происходит за счет поверхностной интеркаляции (встраивания) молекул TRP-Q в лигандный слой ТОФО с временной стабилизацией в течение 20-24 час. Формирование нанокompозитов проявляется в сужении полосы Soret, в батохромном смещении В- и Q-полос (на ~ 5 нм) порфирина, а также сопровождается существенным уменьшением интенсивности фотолюминесценции КТ. При этом времена жизни флуоресценции TRP статистически возрастают с $\tau=7.4$ нс до 7.7 нс, что обусловлено экранирующим действием КТ на диффузионно-контролируемое тушение интеркалированных комплексов TRP-Q молекулярным кислородом. Для доказательства формирования нанокompозитов нами впервые измерены ИК-спектры TRP-Q и нанокompозитов КТ-TRP-Q (ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10) и выполнены сравнительный анализ и интерпретация колебательных полос (пакет программ Firefly 8.0.1, метод RHF, базис 6-31G).

Полученные результаты представляют интерес при разработке наносенсорных устройств, а также в нанобиомедицине (imaging).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция» (Задание: Конвергенция-2020 3.03, Беларусь) и БРФФИ (грант № Ф18Р-314, Беларусь-Россия)

ГИБРИДНЫЙ КОМПЛЕКС ПОЛИЭТИЛЕНИМИН-МЕЗОПОРИСТЫЙ КРЕМНЕЗЕМ, КАК НАНОКОНТЕЙНЕР ДЛЯ ДОСТАВКИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ¹

А.Р. Ибрагимова¹, А.Д. Волошина¹, А.С. Сапунова¹, А.Р. Хаматгалимов¹,
М.П. Данилаев², А.Ф. Сайфина¹, А.Т. Губайдуллин¹,
Д.Р. Габдрахманов¹, Л.Я. Захарова¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8; E-mail: alsu_i@iopc.ru

²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева - КАИ, Россия, 420111 Казань, ул. К. Маркса, 10.

За последнее десятилетие возрос интерес к исследованиям в области наноразмерных технологий, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в медицине в качестве систем доставки лекарств. Наноматериалы способствуют повышению биодоступности лекарств и уменьшению их побочных эффектов. В данной работе рассмотрена система на основе полимера (полиэтиленимина, ПЭИ) и мезопористого кремнезема типа МСМ-41, в качестве платформы для доставки куркумина. Данный комплекс, сформирован за счет нековалентных взаимодействий, относится к биомиметическим системам и является более перспективным по сравнению с другими средствами доставки.

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии было проведено исследование структурных характеристик «свободного» МСМ-41 и МСМ-41 модифицированного ПЭИ с разным молекулярным весом (М.м 800, 25000) и содержащих инкапсулированный куркумин. С использованием методов динамического и электрофоретического рассеяния света было показано, что модификация МСМ-41 полимером приводит к увеличению гидродинамического диаметра частиц от 175 нм до 300 нм и сдвигу дзета-потенциала в сторону более положительных величин в зависимости от молекулярного веса полимера. С использованием метода спектрофотометрии количественно определена загрузка куркумина в модифицированные наночастицы. Была испытана гемолитическая активность полученных частиц, показана их низкая токсичность (гемолиз менее 5% при концентрации 150 мкг/мл). Кроме того, они обладают выраженной цитотоксической активностью в отношении опухолевых клеточных линий M-Hela.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00591).

АГРЕГАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННОЕ ДЕЙСТВИЕ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ И МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ И ТВИН 80¹

А.Р. Ибрагимова, А.Б.Миргородская, Р.Ф.Кушназарова, Л.Я. Захарова

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8; E-mail: alsu_i@iopc.ru

Возможности применения ПАВ в биомедицине и фармакологии выдвигает ряд требований к их свойствам: низкая токсичность, биосовместимость, высокая эффективность при низких концентрациях, способность преодолевать биологические барьеры. Иногда один тип ПАВ не способен сочетать в себе все желательные показатели, в этом случае прибегают к использованию смешанных композиций. Удачный выбор и совмещение нетоксичных неионных амфифилов и достаточно токсичных катионных ПАВ, проявляющих высокое солюбилизирующее действие, в ряде случаев позволят создавать системы, сочетающие достоинства индивидуальных компонент. Основной акцент в настоящей работе сделан на изучении поведения смешанных мицеллярных растворов и микроэмульсий на основе гидроксипиперидиниевых ПАВ и Твин-80. Для бинарных систем в условиях варьирования соотношения компонентов получен ряд агрегационных характеристик – критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), степень связывания противоионов, заряд и размер агрегатов. Использование модели идеального смешения Клинта для расчета ККМ и проведение сравнительный анализ полученных позволило сделать заключение о наличии взаимного притяжения между разнотипными ПАВ в мицеллах (синергетический эффект).

Было испытано солюбилизирующее действие индивидуальных и смешанных мицеллярных растворов по отношению к биологически активному веществу группы флавоноидов - кверцетин. Показано, что растворимость этого соединения зависит от pH среды и наибольший эффект, наблюдаемый при переходе из воды в мицеллярные растворы исследуемых ПАВ, достигает двух порядков. Переход к биосовместимым микроэмульсиям на основе Твин 80, модифицированных добавками гидроксипиперидиниевых ПАВ, позволяет увеличить растворимость кверцетина до 250 раз по сравнению с водой, что открывает новые перспективы использования таких систем для нужд медицины и фармакологии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160015.

ДИСТАНЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАЗМОН-УСИЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ¹

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Университетская 28; E-mail: nia-zibrayev@mail.ru

Изучена дистанционная зависимость влияния локализованного поверхностного плазмонного резонанса островковых пленок серебра на фотонику молекул красителей. В качестве объектов исследования были выбраны амфифильные производные Флуоресцеина (Фл) и Родамина В (РВ).

Для исследования были приготовлены слоистые пленки красителей по технологии Ленгмюра-Блоджетт на поверхности островковых пленок серебра. Перенос монослоя красителя осуществляли при постоянном поверхностном давлении $\pi = 30$ мН/м по Z-типу. Расстояние между ЛБ пленкой красителя и серебром варьировали с помощью монослоев стеариновой кислоты. Число монослоев SA было равно 1, 3 или 5. Островковые пленки серебра (толщина – $5 \pm 0,02$ нм) наносили на стеклянные подложки методом термического вакуумного напыления. Далее пленки отжигали в течение 10 минут при температуре 240 °С. Как показали СЭМ-исследования, после отжига в пленке происходит образование кластеров из частиц серебра почти правильной сферической формы с радиусом от 80 – 100 нм.

Измерения спектрально-люминесцентных свойств пленок РВ или Фл, показали, что для обоих красителей в присутствии пленки серебра спектры поглощения и флуоресценции практически не изменяются ни по форме, ни по положению.

Для РВ при непосредственном контакте пленки красителя с островковой пленкой серебра происходит увеличение интенсивности флуоресценции красителя на 15%. При увеличении расстояния между пленками серебра и РВ или Фл наблюдается дальнейший рост интенсивности флуоресценции люминофора. Максимальное увеличение интенсивности – почти на 25% для РВ и на 40% для Фл, было зарегистрировано при расстоянии от красителя до ОПС ~ 6 нм, что равно трём монослоям жирной кислоты. Дальнейшее увеличение расстояния приводит к уменьшению интенсивности свечения красителя почти до первоначального значения. Время жизни флуоресценции красителя также уменьшается с 1,8 нс для чистого РВ до 1,0 нс при расстоянии до пленки Ag ~ 6 нм. Для Фл также наблюдается сокращение времени жизни его флуоресценции при его контакте с пленкой Ag на 40%.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Республики Казахстан (грант № BR05236691).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С НЕИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ¹

А.Н. Колодин¹, П.С. Поповецкий¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 3; E-mail: kolodin.a.n@mail.ru

Наночастицы серебра представляют интерес в различных высокотехнологичных приложениях катализа, микроэлектроники и медицины. Особое внимание уделяется стабильным высококонцентрированным дисперсным системам свободных наночастиц Ag, поскольку такие системы, обладая большой площадью рабочей поверхности, демонстрируют наилучшие противобактерицидные и каталитические свойства по сравнению с Ag пленками и грубодисперсными порошками.

Перспективным направлением использования зол наночастиц Ag является их применение в качестве чернил для 2-3D печати микросхем, а также функциональных покрытий. Тем не менее, возможности использования таких систем в качестве наночернил существенно ограничены, поскольку многие ныне существующие подходы по созданию чернил из частиц Ag основаны на применении жестких стабилизаторов, в которых практически невозможно получить образцы с регулируемой дисперсностью.

Решением данной проблемы является использование в качестве нанореакторов обратных мицелл, размер которых меняется в процессе роста частиц. Применение ПАВ различной природы и их смесей дает дополнительные возможности в регулировании процессов роста наночастиц, а также позволяет влиять на стабильность конечных органонолей и значения поверхностного заряда и электрофоретической подвижности частиц.

В рамках данной работы с помощью микроэмульсионного способа получены органоноли наночастиц Ag с использованием ионного ПАВ – АОТ – и различных неионных ПАВ: Span 80, Tergitol NP-4 и Brij 30. В растворы ПАВ различной концентрации (0.1-1 М) вводили 1 об. % водных растворов AgNO₃ (1 М) и соответствующего восстановителя (1.5 М раствор аскорбиновой кислоты, 20 М раствор гидразина моногидрата).

Исследовано влияние природы ПАВ и концентрации стабилизатора на значения гидродинамического диаметра наночастиц Ag, интенсивности светорассеяния, коэффициента и длины волны поглощения частиц в полученных органонолях. На основе органонолей частиц Ag по технологии Doctor Blade получены шероховатые проводящие пленки с регулируемой смачивающей способностью.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00064 мол_а).

ДВУМЕРНЫЕ УПОРЯДОЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОНОЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

О.О. Капустина¹, О.А. Райтман^{2,3}, А.Л. Ключев², Ф.А. Колоколов³

¹КубГУ, Краснодар, ул. Ставропольская 149; E-mail: fed_1@mail.ru

²ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, 31-4

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл, 9

В последние десятилетия к разработке органических светоизлучающих устройств привлечено особое внимание в связи с тем, что они обладают высокой производительностью, малыми размерами, весом и энергопотреблением, гибкостью, экологичностью и низкой себестоимостью. В основном такие устройства получают с помощью относительно дешевых и несложных технологий струйной печати, центрифужного полива, метода самоорганизованных монослоев и т.п., однако до сих пор нерешенной остается проблема потери полезных свойств молекул при переходе от уровня вещества к уровню материала. Метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт позволяют формировать наноструктурированные ультратонкие пленки с заданными свойствами. Растворы комплексных соединений тербия(III) с различными ароматическими кислотами, в том числе производными фталевой кислоты, обладают эффективной люминесценцией в видимой области спектра. Однако, монослои на основе этих комплексов на границе раздела воздух/вода до сих пор остаются неизученными. В настоящей работе представлены результаты синтеза моногексадецилфталевой кислоты и исследования монослоев этого соединения на поверхности раздела фаз. Целевое соединение получено сплавлением фталевого ангидрида с 1-гексадеканолам в инертной атмосфере. Структура и состав подтверждены с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Впервые сформированы и изучены монослои моногексадецилфталевой кислоты на поверхности водной субфазы. Анализ данных изотерм сжатия монослоев показал, что характерная молекулярная площадь начала роста поверхностного давления составляет около $40 \text{ \AA}^2/\text{мол}$, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов. Коллапс монослоя происходит при высоких значениях поверхностного давления (около 35 мН/м), соответствующих максимально плотной упаковке монослоя. Такое поведение изучаемого соединения на границе раздела воздух/вода предполагает возможность переноса его мономолекулярных плёнок на поверхность твёрдых субстратов с помощью методики Ленгмюра-Блоджетт. Полученные результаты указывают на перспективность применения моноэфиров фталевой кислоты и ее комплексов с тербием для создания планарных оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГРАФЕНА, ФУЛЛЕРЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

Монахова Т.В.¹, Палазник О.М.², Марголин А.Л.¹, Польщиков С.В.²,
Недорезова П.М.², Попов А.А.¹

¹ *Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Россия,
Москва, ул. Косыгина, д. 4*

² *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, ул.
Косыгина, д. 4*

Изучены новые нанокompозиты на основе изотактического полипропилена (ПП) и фуллеренов C₆₀/C₇₀, наноразмерного графита, графеновых нанопластин (ГНП), полученные полимеризацией *in situ*. Измерены их теплофизические характеристики и устойчивость к термоокислительной деструкции.

Для композитов, полученных на графеновых нанопластинах, обнаружено, что переход от порошка к пленке в 2 раза уменьшает константу скорости гибели пероксильных радикалов ПП, измеренную по затуханию хемилюминесценции ПП, а также в 2 раза уменьшает период индукции окисления ПП.

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

Известно, что в растворах полимерные цепи упорядочиваются перпендикулярно адсорбирующей поверхности. По аналогии можно предположить, что при плавлении композита у поверхности графеновых нанопластин образуется упорядоченный межфазный слой из полимерных цепей, затрудняющий доступ радикалов к поверхности. Объемная доля этого слоя мала и поэтому не влияет на средние структурные характеристики композита, но может замедлять диффузию радикалов к поверхности ГНП.

В случае близких к сферической форме частиц фуллерена и наноразмерного графита адсорбция полимерных цепей нормально поверхности при плавлении приводит к их радиальному расположению друг относительно друга, что уменьшает взаимодействие молекул и различия в диффузии в порошках и пленках.

В композитах с графеновыми нанопластинами нельзя также исключать и возможную их агрегацию при плавлении из-за снижения вязкости полимера в расплаве, что приводит к уменьшению скорости реакции наполнителя с радикалами из-за уменьшения числа частиц и их поверхности.

Таким образом, по крайней мере, два фактора при плавлении ПП - упорядочение межфазного слоя и агрегация ГНП - могут приводить к снижению скорости реакции ГНП с радикалами в пленках композитов.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00573 мол_а)

СИНТЕЗ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ДИАД НА ОСНОВЕ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX И ХИНОНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКОПЛУНОЧНЫХ СТРУКТУР С ФОТОИНДУЦИРУЕМЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ

Е.С. Нерябова¹, Н.В. Коновалова¹, И.И. Шепелева^{1,2}, С.Л. Селектор²,
А.В. Шокуров², Б.Н. Корватовский³, В.В. Горохов³, В.З. Пашенко³

¹*ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571,*

Москва, просп. Вернадского, 86; E-mail: ekaterinaneryabova@mail.ru

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; E-mail: pcss_lab@mail.ru*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Биологиче-
ский факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 12*

На протяжении последних десятилетий изучению направленного фотоиндуцированного переноса электрона в различных органических донорно-акцепторных диадах уделяется огромное внимание благодаря возможности их использования для преобразования энергии солнечного света в электрическую энергию. Для практического применения устройств на основе таких молекулярных систем необходимо создание структур с упорядоченным расположением их компонентов. Одним из подходов к достижению однородной ориентации донорно-акцепторных диад в монослое является техника Ленгмюра-Блоджетт. При фотовозбуждении в тонкой пленке может происходить первичное разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекул диады.

В данной работе были синтезированы донорно-акцепторные диады на основе дейтеропорфирина IX и хинонов (производных бензо- и нафтохинонов). Сравнение стационарных спектров флуоресценции порфирин-хиноновых диад и диметилового эфира дейтеропорфирина IX в растворах толуола и диметилформамида показало тушение флуоресценции порфирина в диадах, что свидетельствует о переносе электрона к хиноновой компоненте. При помощи время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии были получены количественные характеристики фотофизических процессов, такие как времена тушения флуоресценции и константы скорости процессов переноса электрона и рекомбинации зарядов. При помощи метода Ленгмюра-Блоджетт были созданы тонкопленочные структуры диад и изучены фотофизические свойства индивидуальных монослоев диад на границе раздела фаз воздух-вода, а также на кварцевой подложке в двух случаях: 1) при одинаковом давлении 5 мН/м; 2) при одинаковой площади на молекулу. Показано, что тушение флуоресценции порфирина в диаде дейтеропорфирин–нафтохинон соизмеримо в растворах и на твердой подложке, тогда как эффективность тушения флуоресценции порфирина в диаде дейтеропорфирин–бензохинон на твердой подложке при одинаковой площади на молекулу повышается в 5 раз по сравнению с аналогичной характеристикой этой диады в растворах.

ГИБРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Нугманова А.Г., Мешков И.Н., Калинина М.А.

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Ленинский проспект 31к4; E-mail: alsu12375@gmail.com

Для получения гибридного катализатора мы применили эмульсионный синтез в двухфазной системе вода/хлороформ. В качестве матрицы были использованы частицы оксида графена (ОГ). Активным компонентом катализатора являлись металл-органические каркасы (МОК) на основе ацетата цинка (II) и цинковых комплексов *мезо*-тетра(4-пиридил)порфирина либо *мезо*-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина, которые, согласно литературным данным, проявляют каталитическую активность в реакциях органического синтеза, а также при фоторазложении воды для получения водорода [1]. Частицы ОГ стабилизируют эмульсию и формируют ячеистую структуру, на поверхности которой возможен рост кристаллитов МОК.

Морфология и характеристики материалов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской порошковой дифракции и сорбции азота по методу БЭТ. В результате проведенных исследований было установлено, что ключевую роль в обеспечении каталитической активности гибридного материала играет природа порфирина. В то время как гибридные материалы на основе *мезо*-тетра(4-пиридил)порфирина не проявляют каталитическую активность, материалы на основе *мезо*-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина под действием видимого света обесцвечивают водные растворы родамина 6G (Рис. 1) и 1,5-дигидроксонафталина, что свидетельствует о протекании процесса фотокаталитической деструкции.

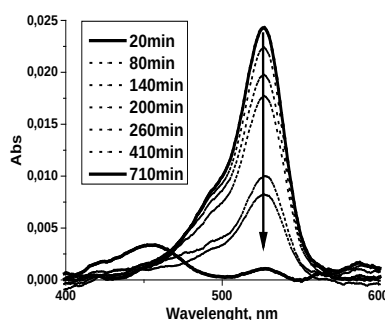


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора родамина 6G под действием видимого света в присутствии гибридного катализатора.

Литература

1. S. Salzl, M. Ertl and G. KnÖr. Evidence for photosensitised hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. No 19. P. 8141—8147.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСИФЕНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С Cu(II). СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

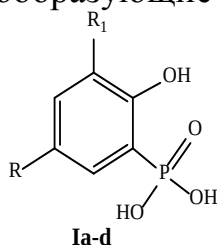
Ю.И.Рогачева¹, В.Е.Баулин^{1,2}, Д.В.Баулин², Г.С.Цебрикова², В.П.Соловьев³, М.Р.Кисилев², Е.А.Вихарева¹, И.С.Иванова^{1,2}, А.Б.Илюхин³, Е.Н.Пятова^{1,2}, А.Ю.Цивадзе²

¹Институт физиологически активных веществ РАН. Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный проезд, 1. e-mail: ximik1988200811@rambler.ru

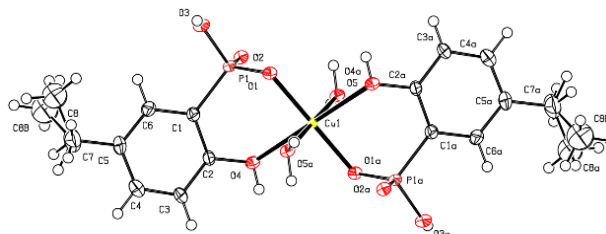
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31;

³Институт общей и неорганической химии им. А.Н. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр. 31, Москва, 119991 Россия.

Координационные соединения меди участвует во многих физиологических процессах, а её изотоп ⁶⁴Cu используется для получения радиофармпрепаратов. Впервые синтезированные соединения **Ia-e** являются «фосфорильными» аналогами известного хелатирующего соединения - салициловой кислоты, комплексообразующие свойства которых не изучены.

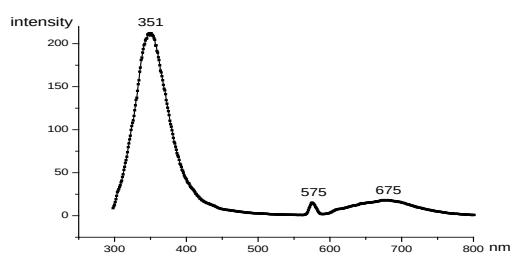


Ia, R=R₁=H; **Ib**, R=Et, R₁=H; **Ic**, R=OCH₃, R₁=H
Id, R=NO₂, R₁=H; **Ie**, R=Et, R₂=NO₂

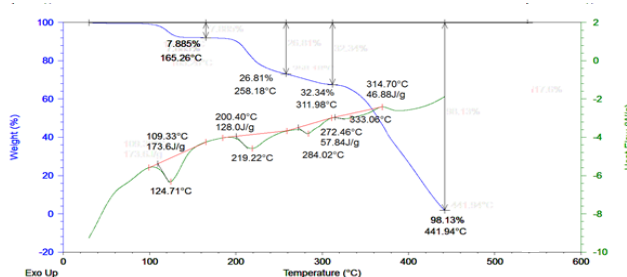


РСА медного комплекса **Ib** (L).

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации кислоты **Ib** и устойчивости её комплекса с Cu(II) воде. Состав и строение которого подтверждено методами элементного анализа, IR, UV-Vis, PCA, TG, DTG.



Спектр излучения комплекса меди **Ib** (L) ($\lambda_{пл.} = 288 \text{ nm}$).



Установлено, что 2-окси-4-этилфосфоновая кислота **Ib** и комплекс L является малотоксичным соединениями (ЛД₅₀ 3500мг/кг) и по анальгетическому действию существенно превосходят препарат сравнения-анальгин. При этом побочное ulcerогенное воздействие не выявлено.

¹ Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00262). Спектральные исследования выполнены при поддержке РНФ (грант № РНФ №19-13-00294).

ЭФФЕКТ ИНДУЦИРОВАННОГО СВЕТОМ ГРАДИЕНТА ПРОТОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ¹

Н.В. РЫЖКОВ¹, F. Boulmedais², P. Schaaf², Е.В. Скорб¹

¹ *Университет ИТМО, Санкт-Петербург, улица Ломоносова, 9;
E-mail: ryzhkov@scamt-itmo.ru*

² *Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron (UPR22), Strasbourg, France, 23 rue du Loess*

Супрамолекулярные рН-чувствительные системы лежат в основе многих ‘умных’ материалов [1, 2]. Локальное изменение кислотности с высоким пространственным разрешением может быть реализовано дистанционно путем облучения поверхности полупроводника [3]. Актуальной остается задача поиска способов повышения эффективности преобразования электромагнитной энергии в химический градиент. Ранее нами было показано, что полиэлектролитные слои на поверхности электродов приводят к росту анодной/катодной активности в электрохимических реакциях [4]. Позднее также было обнаружено, что полиэлектролитные сборки на поверхности полупроводниковых фотоэлектродов приводят к значительному росту фотокаталитической активности.

На примере этой системы мы показали, что индуцированное облучением возникновение градиента кислотности среды на поверхности диоксида титана, модифицированного полиэлектролитами может быть использовано для изменения силы электростатического взаимодействия между бислоем цвиттер-ионных липидов и полиэлектролитными слоями на поверхности планарного полупроводника [5], что может быть использовано, например, при создании наноактуаторов.

Образующиеся на границе раздела полупроводник-водный раствор в результате фотокаталитического разложения воды протоны запускают распространяющуюся ‘рН-волну’ и создают ‘протонное поле’ [4] подобно полям морфогенов, веществ, вырабатываемых в каком-либо участке развивающегося организма в определенной концентрации, распространяющихся диффузным путем и воздействующих на клетки, определяя их дальнейший путь развития. Градиенты морфогенов обуславливают сложную морфологию живых тканей. Контролируемая градиентом протонов локальная самосборка на поверхности полупроводников представляет широкий интерес для функционализации поверхностей и тканевой инженерии, а также при разработке биосенсоров и ‘умных’ материалов. В этой работе мы предлагаем новую стратегию формирования супрамолекулярных пептидных гидрогелей пленок путем генерации морфогена на фоточувствительной подложке при облучении одновременном присутствии всех реагентов в растворе.

1. Leung et al. (2009). *Chem. Asian J.* 4(3), 364-381.
2. Ryzhkov et al. (2019). *Langmuir*. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00633
3. Maltanova et al. (2017). *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9(28), 24282-24289
4. Ryzhkov et al. (2019). *Front. Chem.* doi: 10.3389/fchem.2019.00419
5. Ryzhkov and Skorb (2019) *Adv. Biosyst.* In review

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-38-00640).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИС-ДИОКСИМАТОВ D-МЕТАЛЛОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ¹

А.В. Семенов^{1,2}, А.С. Чуприн^{2,3}, С.В. Дудкин², Я.З. Волошин^{2,4}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86; Email: artzemmen@gmail.com

² ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова. 28 Email: sdudkin@ineos.ac.ru

³ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

⁴ ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

Клеточные комплексы металлов с реакционноспособными группами являются перспективными молекулярными платформами для дизайна новых соединений для электрохимии и медицины.

Клеточные комплексы железа(II) с карбокси-содержащими апикулярными заместителями были получены по схеме 1 темплатной конденсацией соответствующих трис-диоксиматов и карбоксифенилборных кислот на матрице ионе железа(II).

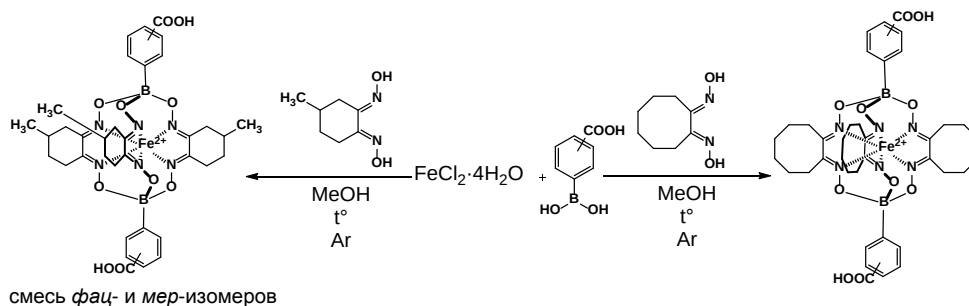


Схема 1

Комплекс кобальта(II) с тиосодержащим рёберным заместителем был получен по схеме 2 путём нуклеофильного замещения атома хлора в диоксиматном фрагменте исходного клатрохелата *пара*-меркаптобензойной кислотой.

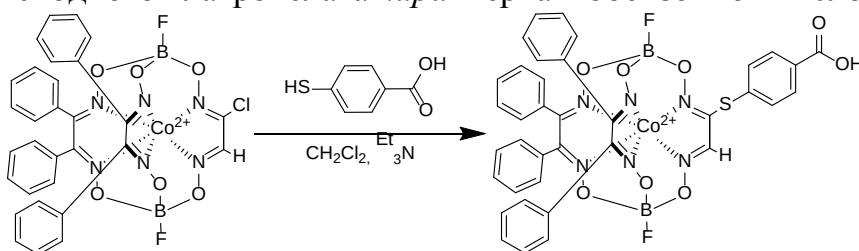


Схема 2

Состав и строение новых гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, поляризованной ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №18-29-23007 и №19-03-00357).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 5,15-БИС(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ) ПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Pt(II) И Pd(II)¹

Синельщикова А.А.¹, Волостных М. В.¹, Коновалов М.А.¹, Григорьев М.С.¹,
Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}, Бессмертных-Лемен А.Г.³

¹ ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

E-mail: asinelshchikova@gmail.com

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

³ ICMUB, Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

Порфирилаты Pt(II) и Pd(II) обладают кислород-чувствительной флуоресценцией и могут быть использованы для создания оптических детекторов на кислород. Введение диэтоксифосфорильных групп в порфириновый макроцикл по реакции Хирао открывает возможность получения водорастворимых люминофоров, так как диэфиры фосфоновых кислот могут быть гидролизованы до гидрофильных моноэфиров или кислот. Ранее нами были получены 5-моно(диэтоксифосфорил)порфирилаты Pt(II) и Pd(II) и исследованы их фотофизические свойства в органических растворителях [1]. С целью увеличения гидрофильности порфиринов в настоящей работе синтезированы 5,15-бис-(диэтоксифосфорил)-10,20-бис[4-(метоксикарбонил)фенил]порфирин (**H₂P**) и его комплексы с Pt(II) (**PtP**) и Pd(II) (**PdP**) (Рисунок 1).

Новые соединения охарактеризованы физико-химическими методами (ЭСП, ЯМР ¹H и ³¹P, MALDI-TOF масс-спектрометрия, PCA). Показано, что **H₂P** кристаллизуется в триклинной сингонии в виде сольвата с CHCl₃, а комплексы **PtP** и **PdP** являются изоструктурными и кристаллизуются в орторомбической сингонии. В кристалле **PtP** и **PdP** имеют молекулярную структуру и упаковываются за счет π–π стекинга.

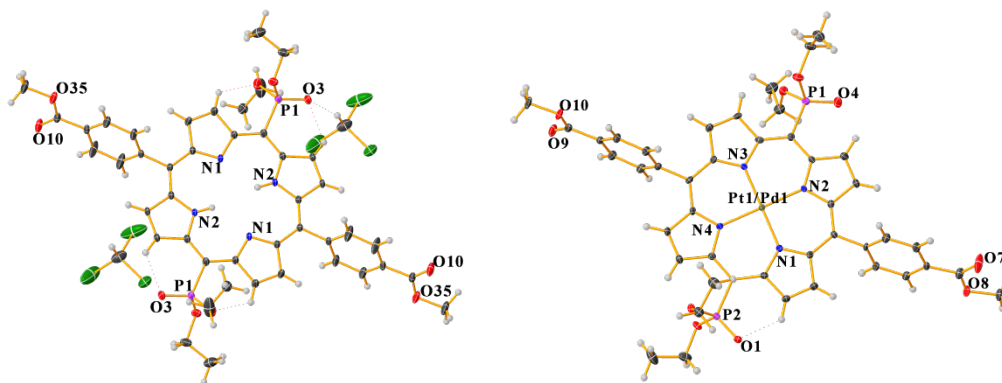


Рисунок 1. Структура порфирина **H₂P** и его комплексов с Pt(II) (**PtP**) и Pd(II) (**PdP**).

1. Volostnykh M.V., Borisov S.M., Konovalov M.A., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Meyer M., Stern C., Bessmertnykh-Lemeune A. // Dalton Trans., 2019,**48**, 8882-8898

¹ Работа выполнена в рамках Французско-Российской лаборатории “LAMREM” при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-00734).

МЕЗО-ПРОПАРГИЛАМИНО-BODIPY КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДЕКТРИРОВАНИЯ N-СОДЕРЖАЩИХ ТОКСИКАНТОВ

У.В. Смирнова, Г.Б. Гусева

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
Иваново, Россия, gbg@isc-ras.ru

Обнаружение токсичных N-содержащих аналитов в объектах окружающей среды является важной практической задачей экологии. Поэтому поиск новых высокочувствительных к свойствам среды люминофоров является одной из основных задач аналитической химии. Большой прогресс в этом направлении может быть достигнут благодаря разработке флуоресцентных сенсоров, молекулы которых селективно взаимодействуя с аналитом, дают мгновенный спектральный отклик. Дипиррометенаты бора(III), замещенные в *мезо*-CH₂-позиции производными амина, в отличие от известных алкилзамещенных BODIPY, проявляют высокую чувствительность к свойствам среды. В связи с этим, задачами нашего исследования стали синтез, спектральное и квантово-химическое исследование *мезо*-пропаргиламино-BODIPY в различных по природе органических средах.

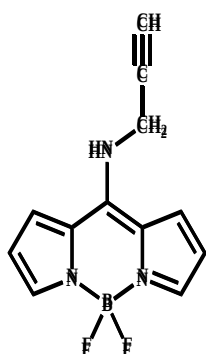


Рис. 1. Молекулярная структура *мезо*-пропаргиламино-BODIPY.

Спектрофлуориметрические исследования показали, что синтезированный комплекс, излучающий в сине-зеленой области (458–486 нм), имеет высокий квантовый выход флуоресценции (почти ~100%) в неполярных средах (циклогексан, бензол, толуол, хлороформ), в то время как в электронодонорных N,N-диметилформамиде и диэтиламине

наблюдается резкое тушение флуоресценции (в 3–30 раз) красителя, а в триэтиламине – до нуля. Для лучшего понимания спектрально-люминесцентных результатов был проведен квантово-химический анализ молекулярной структуры, электронного строения и спектральных характеристик BODIPY. Исследование показало, что причиной тушения флуоресценции синтезированного люминофора в N-содержащих средах является образование супрамолекулярных комплексов за счет специфических взаимодействий молекул растворителя с атомами *мезо*-пропаргиламиновой группы BODIPY. Полученные результаты позволяют предложить *мезо*-пропаргиламино-BODIPY в качестве потенциального высокочувствительного флуоресцентного сенсора N-содержащих токсикантов.

Авторы выражают благодарность Объединенному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление ресурсов суперкомпьютера MBC-100K.

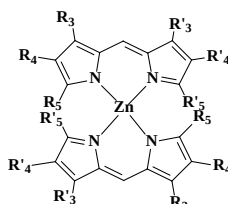
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ- И ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ О- И N-СОДЕРЖАЩИХ АНАЛИТОВ

У.В. Смирнова¹, Е.Н. Нуранеева², Г.Б. Гусева²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметьевский просп., 7

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, улица Академическая, 1; gbg@isc-ras.ru

Важной практической задачей экологии и медицины является разработка селективных высокочувствительных хемосенсоров для обнаружения токсичных азот- и кислородсодержащих аналитов. Дипиррометенаты цинка(II) ($[ZnL_2]$) – одни из перспективных люминофоров, наиболее подходящих для создания таких флуоресцентных сенсоров. Индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик геликатов в зависимости от свойств среды обеспечивает соединениям высокую чувствительность, селективность и быстрый оптический отклик. С целью поиска и разработки новых сенсоров N- и O-содержащих токсикантов (X) мы изучили эффективность тушения флуоресценции галоген- и алкилзамещенных дипиррометенатов цинка(II) состава $[Zn(L^{1-6})_2]$ в циклогексане в присутствии ацетона, этанола, N,N-диметилформамида, пиридина, диэтиламина и триэтиламина.



$[Zn(L^1)_2]$: $R_3=R'_3=R_5=R'_5=CH_3$, $R_4=R'_4=H$
 $[Zn(L^2)_2]$: $R_3=R'_3=R_5=R'_5=CH_3$, $R_4=R'_4=C_2H_5$
 $[Zn(L^3)_2]$: $R_3=R'_3=R_4=R'_4=R_5=R'_5=CH_3$
 $[Zn(L^4)_2]$: $R_3=R'_3=R_5=R'_5=CH_3$, $R_4=R'_4=I$, $R'_4=C_2H_5$
 $[Zn(L^5)_2]$: $R_3=R'_3=C_6H_{11}$, $R_4=R'_4=CH_3$, $R_5=R'_5=Br$
 $[Zn(L^6)_2]$: $R_3=R'_3=R_5=R'_5=CH_3$, $R_4=R'_4=Br$

Спектральный анализ показал, что добавка в циклогексан полярного компонента X до мольной доли $\chi < 0.2$ вызывает гипсохромный сдвиг (на 1–13 нм) максимума полосы испускания и резкое тушение флуоресценции люминофоров. В общем случае кажущиеся константы тушения флуоресценции ($K_{\text{каж}}$, л/моль) $[Zn(L^{1-6})_2]$ в присутствии O-содержащих аналитов существенно выше (до ~5 раз) по сравнению с N-содержащими пиридином и аминами. Показано, что эффективность тушения флуоресценции хелатов $[Zn(L^{1-6})_2]$ увеличивается с ростом электронодонорной способности и полярности O-содержащих компонентов в последовательности: ацетон → этанол → ДМФА. Обратная закономерность наблюдается для группы N-содержащих соединений, что обусловлено стерическими факторами, затрудняющими доступ объемных молекул пиридина, диэтиламина и триэтиламина к координационным центрам люминофоров. На основании спектральных данных рассчитаны значения аналитического критерия идентификации и предела обнаружения аналитов. Пределы детектирования токсикантов X с использованием люминофоров $[Zn(L^{1-6})_2]$ составили $\sim 5\text{--}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л для азот- и $\sim 7 \cdot 10^{-6}\text{--}4 \cdot 10^{-5}$ моль/л для кислородсодержащих аналитов в органических средах.

АМФИФИЛЬНЫЕ ННС-КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КАЛИКСАРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

Э.Д. Султанова^{1,2}, Б.Х. Гафиятуллин¹, Д.А. Миронова¹,
В.А. Бурилов¹, И.С. Антипин^{1,2}

¹ Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, ул. Лобачевского 1/29; E-mail: elsultanova123@gmail.com

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, ул. Арбузова, 8.

В последние десятилетия прогресс в органической химии обусловлен такими реакциями, как образование новых углерод-углеродных связей, которые многократно увеличивают возможность синтеза труднодоступных молекулярных структур. Металл-катализируемые реакции кросс-сочетания широко используются в фармацевтической промышленности, производстве средств защиты растений, высокотехнологичных материалов. Как правило, наиболее активными катализаторами таких реакций являются комплексы Pd со стерически объемными лигандами, одним из ярких представителей являются N-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC), которые, к тому же, обладают сильными σ -донорными свойствами, что обеспечивает как стабилизацию металлического центра, так и повышение каталитической активности.

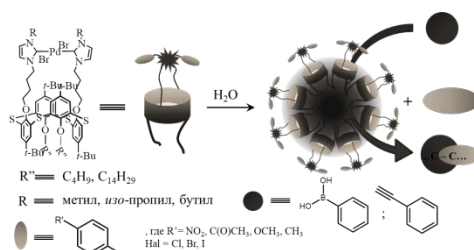


Рис.1.

В данной работе изучены каталитические свойства ННС-комплексов на основе тиакаликсаренов различного строения в реакциях кросс-сочетания, таких как Сузуки, Хек и Соногашира в водной среде.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-73-10033).

ФТАЛОЦИАНИНАТОКЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ДОНОРНЫМИ ГРУППАМИ¹

А.С. Чуприн^{1,2}, С.В. Дудкин², Г.Е. Зелинский², Я.З. Волошин^{2,3}

¹ ФГБУН Институт физической и электрохимии им. Ф.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский просп., 31 корп. 4.

² ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

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

Клатрохелаты (макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

Гибридные биядерные комплексы железа(II) с неэквивалентными сшивающими группами были получены по схеме 1 переметаллированием триэтилсурьмяных предшественников под действием фталоцианинатов циркония и гафния(IV), как кислот Льюиса.

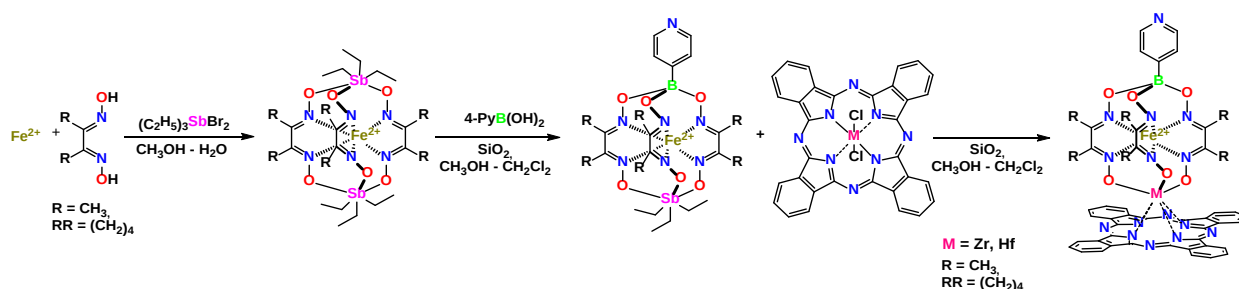


Схема 1

Состав и строение новых гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

Литература

[1] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10475) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №19-03-00357 и 18-29-23007).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАВИТАНДОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОПИРАНОВ

Е.И. Шестопёрова¹, Н.А. Лобова^{1,2}, О.В. Венидиктова²

¹Московский физико-технический институт,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9, E-mail:
info@mipt.ru

²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, ул. Новаторов, д.7а, корп.1б, E-mail: alfimov@photonics.ru

Фотохромные соединения способны претерпевать обратимые превращения между двумя формами при возбуждении молекулы на определенной длине волны. Spiropyраны, фотохромные органические соединения, существуют в виде двух форм: неокрашенной закрытой SP и окрашенной открытой MC [1]. Если процесс переключения является контролируемым, то фотохромные молекулы могут быть использованы в наноразмерных устройствах, в оптических запоминающих устройствах и в качестве фоточувствительных материалов или сенсоров [2].

В работе было изучено влияние микроокружения и природы растворителя на фотохромные свойства спиропиранов с использованием молекул SBP-4 и SBP-11. Измерены спектры поглощения и флуоресценции растворов веществ в полярных протонных (этанол, вода), в неполярных (толуол, гексан), в полярных апротонных (ацетонитрил) растворителях. При изучении влияния pH среды, в системе SBP-4/ацетонитрил, было обнаружено, что протонированная мероцианиновая форма красителя теряет фотохромные свойства, однако, дальнейшее подщелачивание приводит к восстановлению фотохромных свойств красителя.

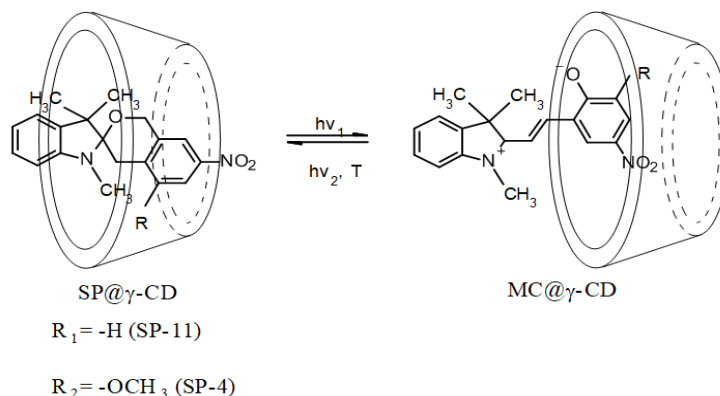


Рис. 1. Возможное SP-MC превращение в полости циклодекстрина

Кроме того, для изучения свойств комплексов включения «хозяин-гость» между фотохромным красителем и водорастворимым кавитандом (Рис. 1) [3], были получены супромолекулярные комплексы SBP-4 с γ -циклодекстрином в твердой фазе. При помощи методов спектроскопии отражения в видимом диапазоне было обнаружено, что краситель в составе комплекса может выдерживать несколько циклов окрашивания-обесцвечивания.

Литература

1. Suman Iyengar, Michael C. Biewer Observation of photochromic γ -cyclodextrin host-guest inclusion complexes//Chem. Comm. 2002. P. 1398–1399.
2. Barachevsky V.A. Journal of Photochem. Photobio. A – Chem., 2017, 354 61-69.
3. Jesper R. Nilsson, Cátia Parente Carvalho, Shiming Li, José Paulo Da Silva, Joakim Andréasson, Uwe Pischel Switching Properties of a Spiropyran-Cucurbit[7]uril Supramolecular Assembly: Usefulness of the Anchor Approach//ChemPhysChem. 2012. P. 3691-3699.

СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ТИАКАЛИКСКРАУНОВ

А.Т. Якупов^a, Е.А. Иванова^b, А.А. Муравьев^c, С.Е. Соловьева^{a,c}, И.С. Антипин^{a,c}

^{a)}Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, 420088, ул. Арбузова 8, Россия.

^{b)}Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, 420111, ул. Кремлевская, 18, Россия.

^{c)}Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира 19, Россия.

В последние десятилетия большое внимание в создании ионофоров уделяется производным на каликсареновой платформе, известной своей доступностью и удобством модификации. Выбор данных макроциклов в качестве платформы для дизайна селективных рецепторов также обуславливается возможностью предорганизации нескольких связывающих центров вокруг определенного субстрата, обеспечивая, таким образом, макроциклический эффект. Так, каликскраун-эфиры избирательно связывают катионы щелочных металлов, а введение азот-содержащих рецепторных фрагментов на нижний обод макроцикла позволяет добиться селективности связывания переходных d-элементов.

В данной работе представлен синтез тиакаликсареновой нанотрубки **2** (Схема 1) в стереоизомерной форме конус, содержащей в мостиковом положении этиленсульфидные группы, а также оценена ее комплексообразующая способность.

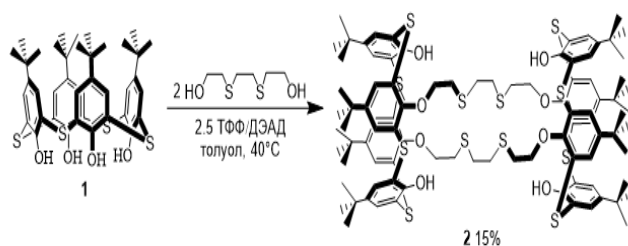


Схема 1

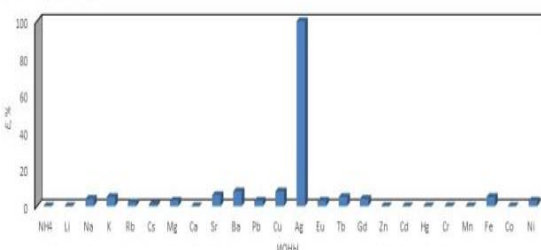


Рисунок 1

Пространственная структура полученных соединений была охарактеризована с помощью 1D/2D ЯМР-спектроскопии в растворе и рентгеновской дифракции в твердой фазе, а состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

Комплексообразующая способность бистиакаликс[4]арена **2** по отношению к ионам металлов была исследована в условиях жидкофазной экстракции по пикратной методике. Степень экстракции (%E) вычисляли по соотношению $\%E = [(A_0 - A_i)/A_0] \cdot 100$. Ошибка метода – 5%.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН и частично финансировалась за счет субсидий, выделенных Казанскому федеральному университету по государственной поддержке в сфере научной деятельности (4.1493.2017/4.6 и 4.5151.2017/6.7). Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ¹

И.А. Абдулаева¹, К.П. Бирин¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

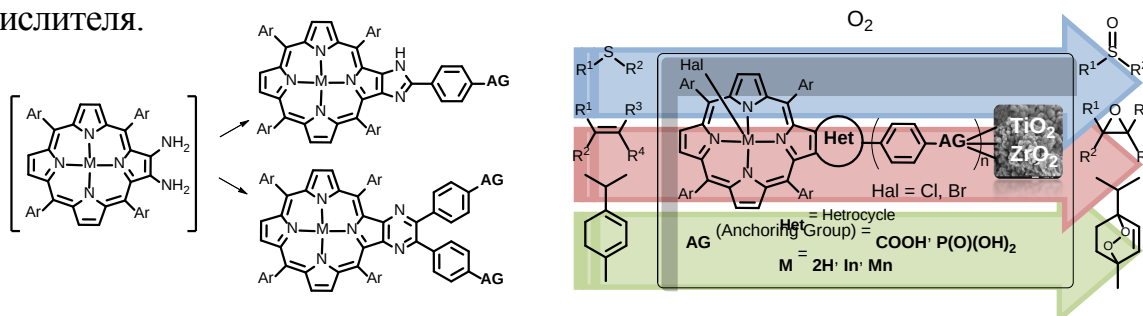
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4; E-mail: inna.a.abdulaeva@gmail.com

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31; E-mail: yulia@igic.ras.ru

Природные порфирины их металлокомплексы широко используются в природе в качестве катализаторов различных биологических процессов. Исследования в области синтетических порфиринов показали, что в растворе эти молекулы являются эффективными катализаторами разнообразных реакций органического синтеза. Значительное число исследований посвящено иммобилизации порфиринов на поверхность носителей различного типа с целью повышения их стабильности и каталитической активности. Это требует введения специальных якорных групп на периферию каталитически активных макроциклов.

В рамках данной работы для синтеза функционализированных порфиринов, содержащих терминальные якорные группы, был использован ранее разработанный в нашей лаборатории подход.¹ В его основе лежит конденсация 2,3-диаминопорфиринов с замещенными ароматическими альдегидами в различных условиях. Таким образом была получена серия порфиринов, способных к иммобилизации на подложку за счет наличия карбоксильной и фосфонатной якорных групп. В качестве подложки были использованы оксидные материалы, обладающие развитой поверхностью. Эти неорганические матрицы обладают высокой химической, термической и механической стабильностью, не растворимы в большинстве органических растворителей, не набухают и содержат значительное количество остаточных гидроксильных групп, способных к дальнейшей модификации.

Каталитические свойства полученных материалов были исследованы в ряде окислительных реакций с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя.



1. K. P. Birin, A. I. Poddubnaya, I. A. Abdulaeva, Yu. G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze *Dyes Pigm.*, **2018**, 156, 243–249.

¹ Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-1454.2019.3).

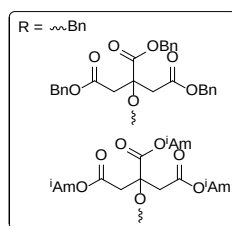
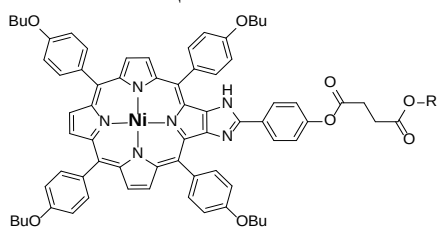
НОВЫЕ ФОТОАКТИВНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЦИТРАТ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ¹

Бирин К.П.,¹ Поливановская Д.А.,¹ Абдулаева И.А.,¹
Горбунова Ю.Г.,^{1,2} Цивадзе А.Ю.^{1,2}

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Ленинский проспект, 31

Поиск новых типов фотоактивных материалов для применения в катализе, в процессах зеленой химии, для деградации и переработки химических отходов путем фоторазложения экологически опасных органических соединений, а также для применения в биомедицинских целях, является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной химии. Конъюгирование фотоактивных молекул с наноразмерными материалами является эффективным методом модификации фотофизических характеристик получаемых материалов. В представленной работе разработан подход, позволяющий получать новые типы порфиринов, содержащих периферические якорные группы для конъюгации с наночастицами.



Использование ранее разработанного нами подхода¹ позволило получить имидазопорфирины, содержащие периферийные фрагменты янтарной янтарной и лимонной кислоты в

форме бензиловых или *изо*-амилового эфира. Для этого 2,3-диаминопорфирин вводили в конденсацию с 4-замещенными бензальдегидами. Следует отметить, что целевые соединения могут быть получены с выходами ~60% как при конденсации 2,3-диаминопорфирина и функционализированного бензальдегида, так и путем ацилирования предварительно полученного имидазопорфирина, содержащего 4-гидроксифенильный заместитель в положении 2 имидазольного цикла. Дальнейшее превращение сложноэфирных фрагментов в свободные карбоксильные остатки позволит получить удобные молекулярные строительные блоки для конъюгирования порфиринов с наноразмерными объектами. В свою очередь варьирование металлоцентра в полости порфиринового макроцикла открывает возможности для управления такими фотофизическими свойствами получаемых конъюгатов как флуоресценция и генерация активных форм кислорода.

1. K. P. Birin, A. I. Poddubnaya, I. A. Abdulaeva, Yu. G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze. *Dyes Pigment.*, **2018**, 156, 243–249.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-33-70036).

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ НОВОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТА ПАЛЛАДИЯ(II)¹

Е.А. Жигилева^{1,2}, Ю.Ю. Енакиева¹, В.В. Чернышев^{1,2},
Ю.Г. Горбунова^{1,3}, А.Ю. Цивадзе^{1,3}

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

Поиск эффективных подходов к получению новых материалов, обладающих проводящими свойствами, является важной научной задачей для создания новых источников альтернативной энергии и энергосбережения. Использование металл-органических координационных полимеров (МОКП) в качестве таких систем представляет особый интерес ввиду их мультифункциональности, возможности направленной модификации свойств и высокой кристалличности материалов. Порфиририлфосфонаты металлов, обладающие повышенной химической и термической устойчивостью, с одной стороны, и способностью образовывать координационные и водородные связи, с другой стороны, перспективны в качестве органического лиганда МОКП структур.¹ Ранее нами был разработан оригинальный подход к получению МОКП на примере порфиририлфосфоната никеля(II) и показано, что данный материал обладает высокой протонной проводимостью.²

В данной работе представлен подход, позволяющий получать новый тип пористых МОКП на основе порфиририлфосфоната палладия(II) в сольвотермальных условиях (Рис. 1).

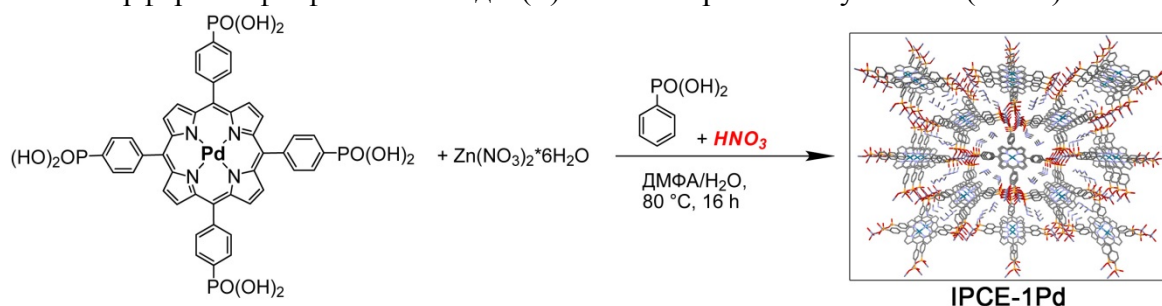


Рис. 1. Схема синтеза МОКП **IPCE-1Pd**.

Показано, что образование МОКП **IPCE-1Pd** возможно при взаимодействии исходного тетра(4-фосфорилфенил)порфирина палладия(II) с нитратом цинка только в присутствии избытка смеси фенилфосфоновой и азотной кислот при нагревании реакционной массы в смеси ДМФА/Н₂О при 80 °С в течение 16 часов.

Впервые структура МОКП на основе порфиририлфосфонатов была расшифрована с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках. **IPCE-1Pd** также охарактеризован методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрического и элементного методов анализа.

1. Jack D. Evans et al. *Coord. Chem. Rew.* 2019, 380, 378-418.

2. Yu.Yu. Enakieva et al. *Chem. Eur. J.* 2019, 25, doi: 10.1002/chem.201902212

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04036 мк.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С МЕТА-ФОСФОРИЛФЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМ ПОРФИРИНОМ¹

Е.А. Жигилева^{1,2}, Ю.Ю. Енакиева¹, В.В. Чернышев^{1,2},
Ю.Г. Горбунова^{1,3}, А.Ю. Цивадзе^{1,3}

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе порфиринов металлов находят широкое применение в различных областях вследствие возможности тонкой настройки их свойств за счет варьирования числа и расположения функциональных групп в макрокольце, а также природы катионов металлов в узлах решетки.^{1,2} Применение фосфонат-замещенных порфиринов в качестве органических фрагментов МОКП представляет особый интерес ввиду увеличения возможностей образования как координационных, так и водородных связей, что способствует потенциальному расширению типов МОКП, образующихся на их основе. Ранее нами был разработан оригинальный подход к получению пористого анионного МОКП на примере порфиринилфосфоната никеля(II), содержащего диметиламмоний-катионы (ДМА) в решетке для компенсации заряда.³ Показано, что данный материал обладает высокой протонной проводимостью ($1,55 \cdot 10^{-3}$ См/см при 75 °С при 80% относительной влажности) вследствие взаимодействия ДМА и координационно ненасыщенных фосфонатных групп материала с молекулами воды.

С целью изучения влияния расположения фосфонатных групп и природы металла-комплексообразователя в молекуле порфирина на структуру образующихся МОКП и, соответственно, на протон-проводящие свойства, в данной работе впервые синтезирован 5,10,15,20-тетра(мета-(диэтоксифосфорилфенил))порфирилат палладия(II). Показано, что взаимодействие данного комплекса с нитратом цинка в сольвотермальных условиях при 80 °С в течение 16 ч приводит к формированию нового МОКП **IPCE-2Pd** (Рис. 1).

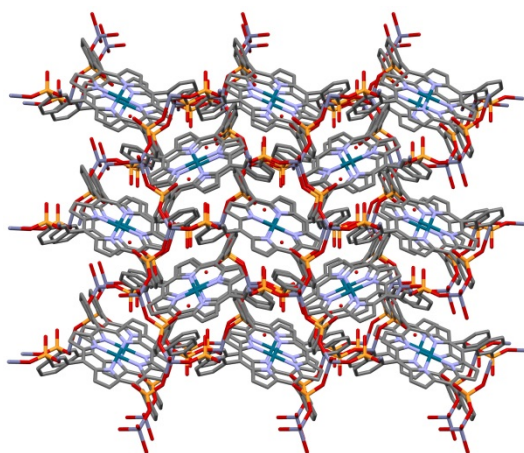


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки МОКП IPCE-2Pd.

Структура полученного материала была расшифрована с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках. **IPCE-2Pd** также охарактеризован различными физико-химическими методами.

3. Wen-Yang Gao et al. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43(16), 5841-5866.
4. Jinxuan Liu et al. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46(19), 5730-5770.
5. Yulia Enakieva et al. *Chem. Eur. J.* 2019, 25, doi: [10.1002/chem.201902212](https://doi.org/10.1002/chem.201902212)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04036 мк.

ПОЛИМЕРНЫЕ ФОРМЫ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА e_6 ¹

О.А. Жунина^{1,2}, Е.Д. Никольская^{1,2}, Н.Г. Яббаров^{1,2}, В.А. Бегановская³,
О.И. Гущина⁴, Е.А. Ларкина⁴, А.Ф. Миронов⁴, А.В. Лобанов¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: olga_yarova@bk.ru

²ОАО Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения

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

⁴ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Препараты на основе хлорина e_6 , широко применяются в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) при проведении фотодинамической терапии (ФДТ) [1-3]. С целью повышения эффективности ФС нами была разработана технология получения полимерных частиц, содержащих оригинальные производные хлорина e_6 : 13(1)-N-{2-[N-(клозо-монокарбадекаборан-1-ил)-имино(метил)метил]аминоэтил}амид-15(2),17(3)-диметилового эфира хлорина e_6 и 13(1)-аминобутиламид-15(2),17(3)-диметилового эфира хлорина e_6 . В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер молочной и гликолевой кислот с концевой карбоксильной группой (ПМГК-СООН).

Полимерные частицы формировали методом одинарного эмульгирования. С целью поиска оптимального состава было определено влияние различных показателей на параметры частиц: тип используемого гомогенизатора, концентрация поверхностно-активного вещества, соотношение органической и водной фаз, соотношение действующего вещества (ДВ) к полимеру, используемый растворитель (органическая фаза). Были определены физико-химические характеристики полученных партий частиц: средний диаметр, дзета-потенциал, индекс полидисперсности (ИП) и общее содержание ДВ. Наиболее успешные партии обладали следующими параметрами: диаметр – 253-265 нм; дзета-потенциал около -18 мВ; ИП – 0.14-0.16; содержание ДВ – 1.12-1.24 масс.%. В дальнейшем предполагается проведение биологических экспериментов в условиях *in vitro*.

Литература

1. Чан Тхи Хай Иен, Раменская Г.В., Оборотова Н.А., Российский биотерапевтический журнал, 2009, 8, 99.
2. Капинус В.Н., Каплан М.А., Спиченкова И.С., Лазерная медицина, 2012, 16, 25.
3. Каплан М.А., Романко Ю.С., Физиотерапия, бальнеология и реабилитация, 2004, 1, 43.

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

**ДИНАМИКА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БИОМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ФАЗОВОГО РОСТА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА
ПОПУЛЯЦИОННОЙ КУЛЬТУРЫ *E.coli***

Э.А. Иванова, Г.Х. Вафина, Т.С. Тропынина

Уфимский институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия, e-mail:

Fiona_belobor@mail.ru

В последнее время остро проявился интерес к физико-химическим особенностям, самоорганизующихся пространственно-временных ансамблей, в которых система компонентов флуктационной динамики белковых поверхностных групп, является эволюционно отобранной для реализации морфогенетических процессов онтогенеза. Понимание биологических процессов значительно легче достигается с помощью модельных организмов, в которых клеточный уровень организации жизнедеятельности можно рассматривать с позиции самоорганизации супрамолекулярных ансамблей постоянно взаимодействующих друг с другом и окружающей средой. В данной работе бактериальная клетка - *E. coli* рассматривается в концепции супрамолекулярной науки, где в соответствии с информационной программой развития, работающей на основе принципов молекулярного распознавания, возникают фазовые ансамбли, которые характеризуются определенной организацией на микроскопическом уровне, с проявлением макроскопических свойств, зависящих от фазового роста популяционной культуры. В этом отношении супермолекулярная физико-химия может рассматриваться как физико-химическая или молекулярная информатика. Цель данной работы представить клетку (на основе разработанных в лаборатории патентов) в виде: Бп-бактериоплазмы, Нс-непрочно-, Пс-прочно-связанных с Кк-клеточным остатком супрамолекулярных ансамблей, в молекулах которых уже запрограммирована генетическая память самоорганизации и её реализации в циклах и морфогенетических фазах развития. Так как, в пространственно-временной самоорганизации супрамолекулярных ансамблей, активную роль выполняют шапероны, некоторые из которых обладают протеолитической функцией, то, с этой позиции исследована локализация *Arg-X* протеазочувствительных сайтов, как возможных зон ремоделирования функциональной системы организма. Интерес к аргинину вызван тем, что его молекула практически вся активна и облигатно взаимодействует как с ДНК, так и с другими гистонами и негистонами. Особенностью представленной экспериментальной работы является то, что выявлено активное позиционирование *Arg-X* протеазо-процессинга на поверхности раздела Бп – жидкокристаллической супрамолекулярной гетерополимерной структуры.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ

И.В. Клименко¹, А.В. Лобанов^{1,2,3}, Е.А. Трусова⁴

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук; E-mail: inna@deom.chph.ras.ru*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

³*Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии*

⁴*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Синтезированы новые гибридные системы на основе графена и фталоцианина алюминия (AlClPc) в N,N-диметилформамиде. Суспензию графена получали сонохимическим методом, заключающимся в ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в среде ДМФА. Ультразвуковая обработка графитового порошка (исходный размер частиц 600-800 мкм и чистота 99.99%) проводилась на воздухе в ультразвуковой ванне Sonoswiss SW1H мощностью 200 Вт в течение 1 часа при температуре жидкой фазы 60 °С, pH 3 (при добавлении HNO₃). Наличие графена в суспензии с ДМФА подтверждали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировали с помощью КР-микроскопа RamanStation-400 (Perrkin-Elmer Corp., USA), оснащенного лазером с длиной волны $\lambda=785$ нм, термоэлектрически охлаждаемым (-53 °С) ПЗС-детектором (Idus, Andor, Сев. Ирландия), дисперсионным Echellet спектрографом и 3-координатным (XYZ) моторизованным предметным столиком для фокусировки лазерного возбуждения на образце. Морфологию и размер частиц графена определяли методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью прибора LEO-912 AB OMEGA LEO, работающего при 100 кВ.

На второй стадии эксперимента готовили базовый раствор металлокомплекса фталоцианина AlClPc с концентрацией $1.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектрофотометрические исследования гибридных систем проводили при титровании раствора AlClPc-ДМФА суспензиями графена в ДМФА. Результаты проведенных исследований спектральных свойств подтверждают успешное проведение синтеза подобных гибридных систем. Полученные данные свидетельствуют об образовании в процессе титрования продукта взаимодействия между AlClPc и графеном и, возможно, комплекса с переносом заряда.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ЛЮМИНОФОРОВ BODIPY И КРЕМОФОРА®

И.В. Клименко¹, А.В. Лобанов^{1,2,3}, А.А. Ксенофонов⁴,
Е.В. Антина⁴, М.Б. Березин⁴

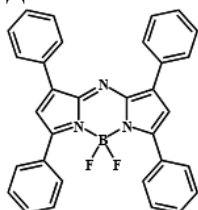
¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук; E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

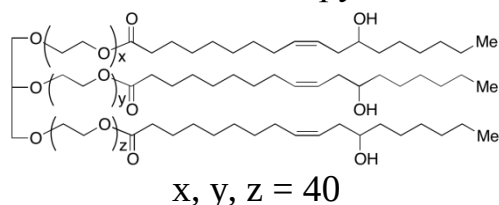
³Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии

⁴Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Дипиррометенаты бора(III) (BODIPY) в настоящее время являются наиболее исследуемыми объектами химии красителей, в том числе для медицинского и биологического применения. Благодаря наличию у них протяженной ароматической системы и центров комплексообразования - атомов азота, - они проявляют интересные и ярко выраженные хромофорные и флуоресцентные свойства, вследствие чего они могут быть использованы в качестве компонентов различных оптических систем, в том числе фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и других заболеваний.



BODIPY



x, y, z = 40

Кремофор® (полиэтиленгликоль, ПЭГ-40)

В настоящей работе на основе *кремофора*® (полиэтиленгликоль, ПЭГ-40) была получена новая водорастворимая форма BODIPY и проведено исследование спектрально-флуоресцентных свойств люминофора в зависимости от концентрации красителя и водно-органического состава среды. При этом *кремофор*® оказался единственным из серии исследованных нами вспомогательных веществ (ПЭГ, поливинилпирролидон, бычий сывороточный альбумин, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, ДМСО), обеспечивающим солюбилизацию BODIPY в водной среде, при которой сохраняются поглощение и интенсивная флуоресценция люминофора в красной области спектра. Другие формы ПЭГ также такой способности не обнаружили. Полученные результаты показали, что иммобилизация BODIPY на полимер ПЭГ в водной среде позволяет получать препараты с пролонгированным действием и возможностью использования их в качестве ФС.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ С Fe-ПОРФИРИНОМ С УВЕЛИЧЕННОЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ *in vitro*

Е.Д. Никольская¹, М.Р. Фаустова^{2,3}, Н.Г. Яббаров¹, О.А. Жунина¹,
М.Д. Моллаев^{2,3}, М.Б. Сокол², А.И. Заболотский^{2,3}, А.В. Лобанов¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: elenanikolskaja@gmail.com

²ОАО Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения

³ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

В данной работе были получены частицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA), содержащие Fe^{III}Cl-тетрафенилпорфирин (FeClТФП). Преимущество данных систем заключается в обеспечении пассивной доставки активной субстанции к опухолевым тканям и снижении побочных эффектов. Полимерные частицы, содержащие FeClТФП (NPsFeClТФП), были получены методом одинарного эмульгирования. Средний диаметр частиц составил 199±12 нм, дзета-потенциал – 12.5 мВ, индекс полидисперсности 0.214. Общее содержание FeClТФП в полученных частицах составило 7.9% (масс.%).

Противоопухолевую активность FeClТФП и наночастиц в комбинации с АК оценивали с помощью МТТ-теста с культурами линий MCF7 (аденокарцинома молочной железы человека) и K562 (хроническая миелогенная лейкемия человека). Значения IC₅₀ для пар FeClТФП+АК и NPs-FeClТФП+АК, полученные в отношении опухолевой линии K562, практически сопоставимы, что указывает на сохранение функциональной активности субстанции после получения полимерных частиц. В отношении клеток линии MCF7 значения IC₅₀ для FeClТФП+АК составили 55.23 мкмоль·л⁻¹, а для полимерных частиц NPs-FeClТФП+АК – 35.24 мкмоль·л⁻¹, что может свидетельствовать об индуцировании окислительного стресса за счет накопления в опухолевых клетках полимерной формы FeClТФП.

Способность индцировать окислительный стресс полученными частицами была исследована в отношении клеток линий MCF7 и K562 после 2 - 72 ч инкубации с FeClТФП или его полимерной формой. В качестве маркера был использован 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеин диацетат (ДХДГФДА). Было показано, что NPs-FeClТФП в присутствии АК вызывают окислительный стресс значительно быстрее в сравнении с FeClТФП – так, уже после 2 ч инкубации клеток линий MCF7 и K562 с NPs-FeClТФП флуоресценция ДХДГФДА была выше в 1.5-2 раза. Полученные результаты совпадали с данными, полученными при изучении индукции окислительного стресса с помощью ДХДГФДА на живой культуре клеток линии MCF7 после 2, 4, 8 и 24 ч инкубации с FeClТФП или NPs-FeClТФП методом флуоресцентной микроскопии, что подтверждает увеличение противоопухолевой активности FeClТФП после включения в полимерные наночастицы на основе PLGA.

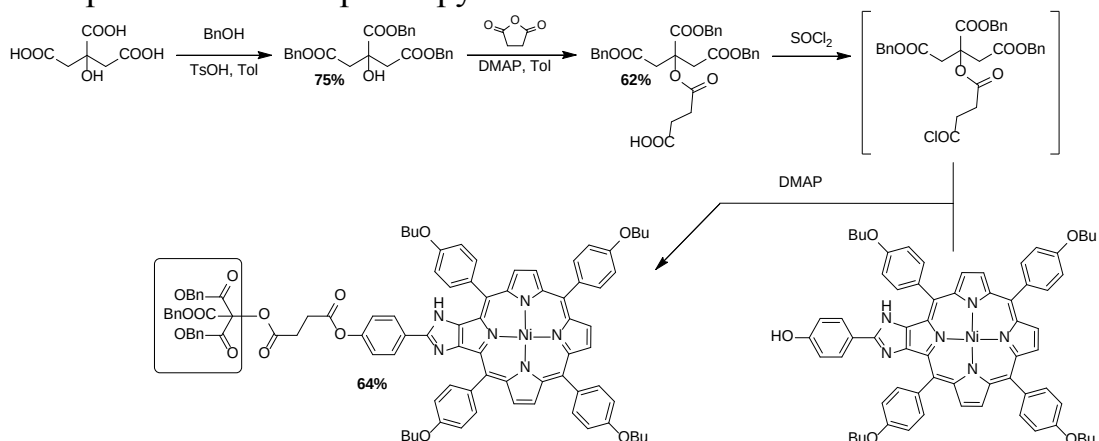
ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ ПОРФИРИНОВ ФРАГМЕНТОМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ¹

Поливановская Д.А.,¹ Бирин К.П.,¹ Горбунова Ю.Г.,^{1,2} Цивадзе А.Ю.^{1,2}

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31

Конъюгация фотоактивных молекул с наноразмерными объектами (наночастицы, квантовые точки, нанотрубки и т.д.) позволяет управлять фотофизическими свойствами получающихся ансамблей. Так, модификация поверхности наночастиц золота с использованием порфиринов, содержащих различные якорные группы, приводит к получению конъюгатов, характеризующихся высокой эффективностью флуоресценции, а также генерации активных форм кислорода. В представленной работе продемонстрирован подход, позволяющий вводить в молекулу порфирина остаток лимонной кислоты в качестве перспективной якорной группы.



Ключевым этапом разработанного синтетического подхода является ацилирование порфирина, содержащего на периферии макроцикла 4-гидроксифенильную группу. Этой стадии предшествовала 3-х стадийная модификация лимонной кислоты, заключающаяся в бензилировании карбоксильных групп, а также введении остатка янтарной кислоты в качестве мостикового фрагмента. Было обнаружено, что гидроксильная группа трибензилцитрата проявляет крайне низкую реакционную способность, что определяется как стерической нагрузкой, так и электроноакцепторными свойствами соседних карбоксильных групп. Тем не менее нам удалось успешно провести ацилирование трибензилцитрата янтарным ангидридом. Взаимодействие 4-гидроксифенил-замещенного имидазопорфирина с генерированным *in situ* хлорангидридом позволило получить целевое соединение. Дальнейший гидрогенолиз бензильных заместителей позволит получить целевой гидрофильный порфирин для дальнейшей модификации наночастиц.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-33-70036).

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

П.М. Тюбаева^{1,2}, А.В. Курносов², А.А. Ольхов^{1,2,3}, А.А. Попов^{1,2},
А.Л. Иорданский³, А.В. Лобанов^{1,2,3}

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

³Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Целью настоящей работы являлось изучение влияния комплекса железа с тетрафенилпорфирином на надмолекулярную структуру ультратонких волокон поли-(3-гидроксибутирата), получаемых методом электроформования.

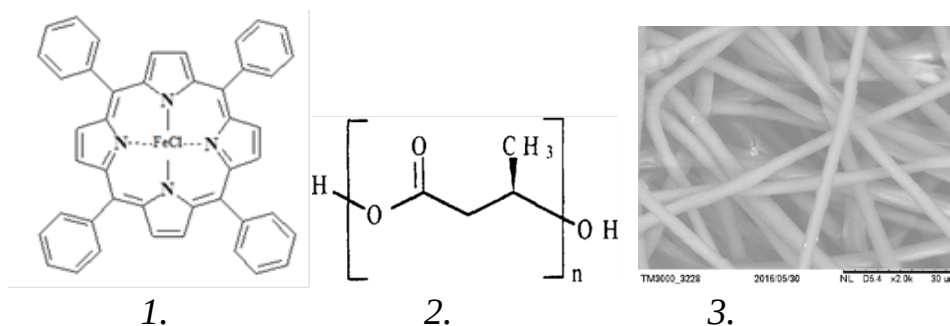


Рис. 1. 1 – Строение комплекса железо(III)-тетрафенилпорфирина (FeClTPP); 2 – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксибутирата), 3 – микрофотография материала, содержащего 3% FeClTPP.

Морфология полимерного волокна существенным образом влияет на комплекс физико-механических, диффузионных свойств, кинетику биodeградации. Важно, что введение комплекса железа с тетрафенилпорфирином даже в небольших концентрациях (1, 3, 5%) ведет к существенному улучшению морфологических характеристик волокон в материале. Также было установлено, что на надмолекулярную структуру волокна оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, но и введение в формовочный раствор металлопорфирина. В работе рассмотрен подход к решению актуальной проблемы формирования волокон определенной морфологии с учетом комплекса свойств, необходимых для биологического и медицинского назначения материала, которые определяются в значительной степени как макроскопическими характеристиками волокон, так и их надмолекулярным строением.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИИ ГИДРОКСИАПАТИТА В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

В.А. Фомичев, А.В. Лобанов, А.Т. Телешев

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»,
Москва, ул. Кибальчича, 6; E-mail: av.lobanov@mpgu.su*

Искусственные конструкции, включающие органическую и минеральную части, представляют большой интерес для развития производства биоматериалов, которые пригодны для регенерации опорно-двигательной системы.

В качестве минеральной фазы все чаще используют гидроксиапатит (ГАП) – основной фосфат кальция, являющийся главным компонентом костной ткани (45-70 мас.%) состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1]. Однако проблема эффективной иммобилизации биоактивных субстанций на поверхности наноразмерных частиц ГАП остается нерешенной. Перспективным направлением является создание дисперсных систем ГАП в различных средах.

Контрольную дисперсию ГАП получали смешением с водой (1:10) в условиях механоакустической обработки реакционной смеси с помощью промышленно значимого роторно-пульсационного аппарата (РПА) [2].

Размеры частиц дисперсной фазы и дзета-потенциал определяли с помощью методов динамического и электрофоретического светорассеяния. Установлено, что механоакустическая обработка реакционной смеси позволяет сформировать частицы ГАП, имеющие средний диаметр около 20 нм и величину дзета-потенциала + 5 мВ [3].

При замене воды на метанол, этиленгликоль и глицерин получены следующие результаты по распределению размеров частиц и дзета-потенциала: 17 нм, +24 мВ; 10 нм, +36 мВ; 8 нм, +55 мВ. С повышением вязкости дисперсионной среды отмечается тенденция к уменьшению размеров частиц и возрастанию дзета-потенциала. В данном случае проявляется влияние кинетического фактора, предотвращающего агрегацию части дисперсной фазы в пользу повышения устойчивости коллоидной системы.

Таким образом, стабилизация дисперсии ГАП в вязких средах существенно расширяет область применения ГАП в направлении создания высокоэффективных биоматериалов, пригодных для замещения дефектов костной ткани.

1. M. Supova, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 546.
2. B. Kesel, A. Fedorov, I. Gimushin, G. Volkov, R. Gataullin, D. Voskoboinikov, D. Veselyev, Patent 2166986 (RF), 2006. 11.
3. A. Teleshev, V. Fomichev, V. Gorshenev, M. Yakovleva, R. Fadeev, V. Akatov, V. Minaychev, Biomedical Engineering, 2018, 52, 19.

СПЕЦИФИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ЖЕЛАТИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА

В.А. Фомичев, А.Т. Телешев, Д.А. Фомичев, А.В. Лобанов

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»,
Москва, ул. Кибальчича, 6; E-mail: av.lobanov@mpgu.su*

В современной имплантологии активно ведется разработка новых гибридных материалов на основе кальцийфосфатных соединений и биodeградируемых полимерных систем. Популярными реагентами для совмещения являются гидроксиапатит (ГАП) – минеральный компонент костной ткани, формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; и пищевой желатин – коллагеноподобный белок, способный сорбироваться на поверхности твердой фазы. Однако последнему аспекту уделено недостаточно внимания.

Нами с привлечением методов динамического светорассеяния и ИК-спектроскопии предложен способ оценки взаимодействия наночастиц ГАП (наноГАП) в полимерном растворе желатина.

ГАП наноразмерного диапазона получали смешением насыщенных водных растворов гидрофосфата кальция и гидроксида кальция в соотношении 1:3, согласно уравнению реакции:



Отмечали образование голубой полупрозрачной фазы, с размерами 40 нм и массовой долей 100%. Осадок отделяли и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды надосадочной жидкости. В качестве новой дисперсионной среды использовался 10% раствор желатина с размерами 9 нм, 411 нм и 5047 нм. Массовая доля таких частиц в растворе составляет 92%, 1% и 7%.

Совмещение проводили из весового соотношения наноГАП-желатин 1:3 в ультразвуковом поле, не допуская подъема температуры гидрозоля выше 50 °С. Установлено, дисперсия наноГАП-желатин характеризуется частицами с диаметрами 9 нм и 428 нм. Массовая доля частиц составляет 96% и 4%.

Введение в раствор желатина наноГАП приводит к уменьшению количества крупных молекул и возрастанию более мелких. Формирование композиции наноГАП-желатин происходит в области 428 нм, при этом оставшиеся молекулы желатина стабилизируются в области 9 нм.

В ИК-спектре наноГАП-желатин обнаружены полосы поглощения при 1008 см^{-1} и 1021 см^{-1} , соответствующие $\nu(\text{PO}_4)$ ГАП, а также полоса поглощения 1631 см^{-1} , характерная для желатиновой матрицы.

Таким образом, полученные данные углубляют представления о свойствах ГАП в процессе взаимодействия с полимерными системами, необходимые для создания биоматериалов, пригодных для замещения дефектов костной ткани.

ПОЛИМЕРНАЯ ФОРМА МАРГАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАФЕНИПОРФИРИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЙ ПРЕПАРАТ¹

Н.Г. Яббаров¹, М.Р. Фаустова², Е.Д. Никольская¹, А.И. Заболотский³,
О.А. Жунина¹, М.Б. Сокол⁴, М.В. Фомичева⁴, А.В. Лобанов¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул.
Косыгина, 4; E-mail: nikita_yabbarov@yahoo.com

²ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

³ФГБОУ ВО Московский государственный университет име-
ни М.В. Ломоносова

⁴ОАО Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения

Полимерная композиция на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПМГК), содержащая MnClTPP, была получена методом одинарного эмульгирования. Размер полученных полимерных частиц с MnClTPP составил 250 нм, значение дзета-потенциала -11.3 мВ. Также было установлено, что общее содержание MnClTPP в полученных частицах составило 9.63% (масс.%), а степень включения – 55.91%. Цитотоксическую активность полученной формы исследовали в отношении линий MCF7 (аденокарцинома молочной железы человека) и K562 (хроническая миелогенная лейкемия человека). В отношении опухолевых клеток линий MCF7 значения IC50 для MnClTPP + АК составили 2.67 мкмоль·л⁻¹, а для NPs-MnClTPP + АК 0.98 мкмоль·л⁻¹, что говорит об увеличении цитотоксической активности полимерных форм в 2.5 раза. В случае клеток линии K562 наблюдается увеличение специфической активности до 4-5 раз.

Было показано, что NPs-MnClTPP в присутствии АК вызывают окислительный стресс значительно быстрее в сравнении с MnClTPP в присутствии индикатора образования АФК – 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеин диацетата. После 72 ч инкубации было показано увеличение экспрессии таких проапоптических маркеров как caspase 3, caspase 9 и p53. Исследование противоопухолевой активности in vivo на модели лимфолейкоза мыши линии P388 выявило увеличение продолжительности жизни животных в группе, получавшей 5мг/кг MnClTPP на 8.9 %, группе, получавшей 50мг/кг MnClTPP на 8.9 %. В группе, получавшей 5мг/кг NPs-MnClTPP УПЖ составило 18.8 %. В группе, получавшей 50мг/кг NPs-MnClTPP УПЖ составило 40.6 %. Таким образом, наиболее выраженным противоопухолевым действием по показателю УПЖ обладал образец NPs-MnClTPP в дозе 50 мг/кг.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-04-01009\19).

СОРБЦИЯ, КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ

М.С. Червяков, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых

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

e-mail: shapagin@mail.ru

Работа посвящена исследованию процессов сорбции жидкости в пенопластах. Исследование процессов сорбции проводили с целью определения зависимости между пористостью пенопластов и их водопоглощением при нормальных и повышенных температурах.

В данной работе был исследован новый тип синтактных пенопластов (СП) в состав которого входят полимерная матрица (связующее) и распределенные в ней полые сферические частицы (наполнитель). Процесс получения такого СП включает в себя одну стадию (смешение наполнителя со связующим). Синтактный пенопласт характеризуется следующими преимуществами: высокой жизнеспособностью, ремонтпригодностью изделий, простотой заполнения изделий, температурой полимеризации связующего не более 95 °С, хорошей демпфирующей способностью, простотой получения смеси, стабильностью свойств, хорошей фиксацией, минимальной усадкой материала в залитых изделиях, возможностью получения материала без сквозных пор и разрывов, полнотой заполнения объема.

В данной работе были проведены сравнительные исследования водопоглощения и пористости уретановых, эпоксидных, фенолоформальдегидных и стирольных пенопластов при нормальных и повышенных температурах.

Результаты испытаний показали, что синтактные пенопласты обладают закрыто-пористой структурой, что снижает их водопоглощение при нормальной и повышенной температуре в 3-4 раза относительно уретановых, эпоксидных, фенолоформальдегидных и стирольных пенопластов. Полученные значения водопоглощения характеризуют данный материал как перспективный тип пенопластов.

Синтактный пенопласт можно рекомендовать для применения в различных отраслях промышленности, где необходима повышенная защита от влаги, взамен уретановым, эпоксидным, фенолоформальдегидным и стирольным пеноматериалам.

in situ ИЗМЕРЕНИЯ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ, КАК НОВЫЙ УРОВЕНЬ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Усачев М.

*МЕТТЛЕР ТОЛЕДО СНГ, 101000, Россия, Москва, Сретенский бульвар, д.
6/1с1, офис 6,
Тел.: +7 495 777 70 77, доб. 1123
Моб: +7 925 881 49 08
Maxim.Usachev@mt.com*

Одна из основных проблем в химическом синтезе – это недостаток информации. Имеется ввиду как общий недостаток информации о том, что происходит в реакторе во время синтеза, так и временная задержка в получении информации классическими методами. Этот недостаток приводит к большим затратам как на разработку новых процессов, так и на их оптимизацию, а также к невозможности досконального изучения большого класса реакций, в которых затруднительно проводить отбор проб. В конечном итоге это отражается как на времени выхода новых продуктов на рынок, так и на качестве конечных продуктов.

Именно в связи с этим основными трендами в развитии современного синтеза являются точный контроль параметров реакции, непрерывные измерения и возможность проведения экспериментов 24/7 без участия экспериментатора. Они не только позволяют исследователям быстрее разрабатывать новые молекулы и химические реакции для их синтеза, оптимизировать выход и чистоту продуктов, обеспечивать безопасность процессов при масштабировании, но и по сути выводят химический синтез на новый качественный уровень.

Решения Меттлер Толодо помогают исследователям во всем мире в полной мере использовать эти подходы.

МОНОСЛОИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА КАК СУБСТРАТ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ¹

Гусарова Е.А.^{1,2}, Звягина А.И.,² Калинина М.А.²

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
zvyagina@gmail.com*

Исследование строения и состава органических красителей – необходимый этап создания функциональных органических материалов. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволяет получить эту информацию быстро и без разрушения образца и требует минимального количества материала, поэтому данный метод широко используется в фундаментальных и прикладных исследованиях. В то же время, получение спектров КР органических красителей осложнено возникновением люминесценции при взаимодействии образца с возбуждающим лазером, устранение которой является важной практической задачей. Покрытия на основе графена зарекомендовали себя как перспективные субстраты, способные «тушить» фоновую люминесценцию, однако, получение таких покрытий в промышленных масштабах ограничено высокой стоимостью и сложностью масштабирования производства. Оксид графена (ОГ) является дешевым и доступным производным графена, который благодаря наличию гидрофобных и гидрофильных участков, способен формировать устойчивые гидрозоли и склонен к самоорганизации на межфазной границе масло/вода. Данное свойство позволило разработать простой и легко масштабируемый метод получения субстратов для спектроскопии КР, основанный на переносе адсорбционных монослоев ОГ, сформированных на межфазной границе масло/вода, на твердые подложки и их последующем восстановлении с помощью микроволнового нагрева. Возможность использования монослоев восстановленного оксида графена (ВОГ) в качестве субстрата для спектроскопии КР была продемонстрирована на примере диангирида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA), обладающего сильной люминесценцией. Сравнительный анализ спектров КР, записанных для пленок PTCDA, сформированных на поверхности ВОГ и чистой подложки, показал, что в контрольной системе сильная люминесценция красителя значительно осложняет спектральный анализ, в то время как спектр системы PTCDA/ВОГ представляет набор четко разрешенных полос PTCDA и ВОГ. Таким образом, предложенный подход к получению монослоев ВОГ может быть успешно использован как дешевый и простой в изготовлении субстрат для изучения сильно люминесцирующих органических красителей методом спектроскопии КР.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00746_мол_а).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Arslanov V.V.....	10
Banks D.A.	19
Boulmedais F.....	72
Dzhagan V.....	13, 60
Gorbunova Yu.G.	10
Gorski A.	53, 61
Jonusauskas G.	12
Kijak M.....	53, 61
Knyuksho V.....	53, 61
Koifman O.	13, 60
Konovalova N.V.....	54
Kudinova D.S.	10
Kulikova O.	13, 60
Larkina E.A.	54
Lyubimova T.	53, 61
Martynov A.G.	10
McClenaghan N. D.....	12
Raevskaya A.....	13, 60
Schaaf P.....	72
Selektor S.L.	10
Selyshchev O.....	13, 60
Semeikin A.	53, 61
Sheinin V.....	13, 60
Shokurov A.V.....	10
Starukhin A.....	53, 61
Stroyuk A.	13, 60
Stupak A.P.....	54
Tsivadze A.Yu.....	7, 10
von Borczyskowski C.....	13, 60
Waluk J.....	53, 61
Zahn D.R.T.....	13, 60
Zenkevich E.....	13, 53, 54, 60, 61
Абдулаева И.А.	81, 82
Агарков А.С.	25, 41
Акинфиев Н.Н.	19
Албантова А.А.	39
Александрова А.В.	26
Александрова Н.А.	38
Андреев В.Н.	16
Антина Е.В.	88
Антипин И.С.14, 25, 29, 40, 41, 57, 58, 77, 80	

Арсланов В.В.9, 21, 26, 33, 35, 36, 37, 49	
Бакиров А.В.	26
Басс А.А.	30
Баулин В.Е.	71
Баулин Д.В.	71
Бегановская В.А.	85
Белов А.С.	15, 45
Березин М.Б.	88
Бессмертных-Лемен А.Г.....	35, 74
Бинюков В.И.....	39
Бирин К.П.	81, 82, 90
Боровиков А.А.....	19
Боровков Н.Ю.....	27, 55
Бржевская О.Н.....	56
Бурилов В.А...14, 29, 40, 57, 58, 77	
Валияхметова А.М.	57
Вафина Г.Х.	86
Венидиктова О.В.....	79
Вершинин М.А.	28
Вихарева Е.А.	71
Волостных М. В.	74
Волошин Н.А.....	33
Волошин Я.З.....	15, 45, 73, 78
Волошина А.Д.	25, 43, 63
Габдрахманов Д.Р.	63
Галиева Ф.Б.....	25, 41
Гарипова Р.И.....	40, 58
Гафиатуллин Б.Х.....	29, 77
Глаголев Н.Н.....	17
Горбунова Ю.Г.8, 37, 74, 81, 82, 83, 84, 90	
Горохов В.В.	69
Графов Б.М.	16
Григорьев М.С.....	74
Грин М.А.....	21
Громов С.П.	38
Губайдуллин А.Т.....	63
Гуляев А.М.	17
Гусарова Е.А.....	97
Гусева Г.Б.....	75, 76
Гущина О.И.	85

Давыдов А.Д.	16	Коновалова Н.В.	17, 49, 69
Данилаев М.П.	63	Коноров Г.В.	25
Дегтярев Е.Н.	56	Корватовский Б.Н.	69
Джанабекова Р.Х.	59	Королева Е.О.	35
Джардималиева Г.И.	30	Коряко Н.Е.	36
Дудкин С.В.	15, 45, 73, 78	Котенев В.А.	48
Енакиева Ю.Ю.	83, 84	Ксенофонов А.А.	88
Ермакова Е.В.	35	Кузин А.В.	56
Жигилева Е.А.	83, 84	Курносов А.В.	91
Жильцова Е.П.	32	Куцыбала Д.С.	37
Жинжило В.А.	30	Кушназарова Р.Ф.	64
Жунина О.А.	85, 89, 94	Ларкина Е.А.	85
Заболотский А.И.	89, 94	Лобанов А.В.	18, 39, 56, 85, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94
Зайченко Н.Л.	36	Лобанов К.В.	19
Захарова Л.Я.	32, 43, 63, 64	Лобова Н.А.	38, 79
Звягина А.И.	97	Лукашенко С.С.	32
Зелинский Г.Е.	78	Любимова Г.В.	36
Зенькевич Т.В.	31	Марголин А.Л.	68
Зенькевич Э.И.	31, 62	Мартынов А.Г.	37
Зиганшина А.Ю.	43	Маскевич С.А.	62
Ибатуллина М.Р.	32	Матиенко Л.И.	39
Ибрагимова А.Р.	63, 64	Мешков И.Н.	70
Ибраев Н.Х.	46, 59, 65	Миличко В.А.	19
Иванова Д.А.	30	Миль Е.М.	39
Иванова Е.А.	80	Миргородская А.Б.	64
Иванова И.С.	71	Миронов А.Ф.	85
Иванова Э.А.	86	Миронова Д.А.	29, 40, 57, 58, 77
Ивахненко А.А.	33	Моллаев М.Д.	89
Илюхин А.Б.	71	Монахова Т.В.	68
Иорданский А.Л.	91	Мотевич И.Г.	62
Ищенко А.А.	46	Муравьев А.А.	25, 41, 80
Кадиров М.К.	43	Муравьева С.А.	56
Калинина М.А.	70, 97	Неделина О.С.	56
Капустина О.О.	67	Недорезова П.М.	68
Качарава Н.Ю.	21	Нерябова Е.С.	69
Кашапов Р.Р.	43	Низамеев И.Р.	43
Кисилев М.Р.	71	Никольская Е.Д.	85, 89, 94
Клименко И.В.	87, 88	Новак Д.Н.	21
Клюев А.Л.	16, 67	Новиков В.В.	45
Колкер А.М.	27, 55	Нугманова А.Г.	70
Колодин А.Н.	66	Нуранеева Е.Н.	76
Колоколов Ф.А.	67	Ольхов А.А.	91
Коновалов М.А.	74		

Островерхов П.В.	21	Сульимова Н.Б.	56
Палазник О.М.	68	Суровяткина Е.В.	44
Панченко П.А.	49	Телешев А.Т.	92, 93
Пашенко В.З.	69	Темирбаева Д.А.	46
Поливановская Д.А.	82, 90	Тропынина Т.С.	86
Польщиков С.В.	68	Трусова Е.А.	87
Попов А.А.	68, 91	Тюбаева П.М.	91
Поповецкий П.С.	42, 66	Тюрин Д.Н.	48
Прокофьев В.Ю.	19	Усачев М.	96
Пятова Е.Н.	71	Уфлянд И.Е.	30
Разуваева Ю.С.	43	Фаустова М.Р.	89, 94
Райтман О.А.	11, 21, 33, 36, 67	Федоров Ю.В.	49
Рогачева Ю.И.	71	Фомичев В.А.	56, 92, 93
Рыжков Н.В.	72	Фомичев Д.А.	93
Савкина С.А.	15, 45	Фомичева М.В.	94
Савко М.А.	17	Хаматгалимов А.Р.	63
Сайфина А.Ф.	63	Хасбиуллин Р.Р.	44
Сапунова А.С.	25, 43, 63	Цебрикова Г.С.	71
Селектор С.Л.	19, 21, 26, 37, 49, 69	Цивадзе А.Ю.	48, 71, 74, 81, 82, 83, 84, 90
Селиверстова Е.В.	46, 65	Чалых А.Е.	95
Семенов А.В.	73	Червяков М.С.	95
Синельщикова А.А.	74	Чернышев В.В.	83, 84
Скорб Е.В.	47, 72	Чичеров М.В.	19
Смирнова У.В.	75, 76	Чуприн А.С.	15, 28, 73, 78
Сокол М.Б.	89, 94	Шапагин А.В.	20, 44, 95
Соловьев В.П.	71	Шепелева И.И.	49, 69
Соловьева А.Б.	17	Шестопёрова Е.И.	79
Соловьева С.Е.	14, 25, 29, 40, 41, 57, 58, 80	Шокуров А.В.	21, 26, 37, 49, 69
Стеколыщикова А.А.	47	Щербина М.А.	26
Стрекаль Н.Д.	62	Яббаров Н.Г.	85, 89, 94
Султанова Э.Д.	29, 40, 57, 58, 77	Якупов А.Т.	80

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	5
Устные доклады.....	23
Стендовые доклады.....	51
Авторский указатель.....	98

VI Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов им. Д.И. Менделеева 22 – 29 сентября 2019 г. Туапсе. 103 с.

Сборник тезисов докладов
Под редакцией Райтмана О.А., Хасбиуллина Р.Р.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, 2019

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