

Российская Академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук
Секция "Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем"
Научного совета по физической химии ОХНМ РАН
Кубанский Государственный Университет



IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов

17 сентября — 21 сентября 2012 г.

ТУАПСЕ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
IV Международной молодежной школы-конференции
по физической химии краун-соединений, порфиринов и
фталоцианинов.

академик РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
д.х.н., профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) - заместитель председателя
д.х.н. Ю.Г. Горбунова (ИФХЭ РАН, Москва) - заместитель председателя
к.х.н., доц. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
академик РАН М.В. Алфимов (ЦФ РАН, Москва)
член-корр. РАН И.С. Антипин (КГУ, Казань)
член-корр. РАН М.Ю. Антипин (ИНЭОС РАН, Москва)
академик РАН И.П. Белецкая (МГУ, Москва)
член-корр. РАН С.П. Громов (ЦФ РАН, 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)
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)
академик РАН В.И. Минкин (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
д.х.н., профессор А.Ф. Миронов (МИТХТ, Москва)
академик РАН И. И. Моисеев (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва)
академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва)
д.х.н., профессор Г. В. Пономарев (ИБМХ РАН, Москва)
академик РАН О.Г. Синяшин (ИОФХ РАН, Казань)
д.х.н., профессор Л.Г. Томилова (МГУ, Москва)
член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. О.А. Райтман (ИФХЭ РАН, Москва)	А.В. Шокуров (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.А. Щербина (ИФХЭ РАН, Москва)	А.Л. Дубас (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.А. Исакова (ИФХЭ РАН, Москва)	А.И. Жамойтина (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Ф.А. Колоколов (КубГУ, Краснодар)	Т.А. Шерстнева (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. М.Е. Соколов (КубГУ, Краснодар)	Ю.С. Куранова (ИФХЭ РАН, Москва)
Н.Г. Александрова (ИФХЭ РАН, Москва)	Л.Б. Богданова (ИФХЭ РАН, Москва)
Д.А. Силантьева (ИФХЭ РАН, Москва)	Т.И. Репина (ИФХЭ РАН, Москва)
	Е.В. Ермакова (ИФХЭ РАН, Москва)

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Цивадзе

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, 119037 Москва, Ленинский проспект., д. 31, корп. 4, E-mail: tsiv@phyche.ac.ru

В последние годы становится все более очевидным, что для разработки инновационных технологий на основе новых классов соединений необходимо выявлять особенности их супрамолекулярной организации, от которых зависят практически важные электрофизические, оптические и сенсорные свойства. Супрамолекулярные системы на основе металлокомплексов с макроциклическими лигандами обладают уникальными физикохимическими свойствами, которые позволяют разрабатывать разнообразные уникальные материалы для молекулярной электроники, альтернативной энергетики, технологии разделения близких по свойствам веществ, медицины. Для создания инновационных технологий на основе указанных соединений необходимо выявлять закономерности их супрамолекулярной организации в зависимости от различных факторов, определяющих практически важные свойства.

На основе синтезированных новых классов макроциклических соединений разработаны:

- электролюминесцирующие материалы и органические светодиоды на их основе;
- фоторефрактивные материалы;
- электрокатализаторы и топливные элементы на их основе;
- экстракционные и сорбционные технологии для переработки радиоактивных отходов производства изотопов;
- преобразователи солнечной энергии.

Рассмотрены инновационные проблемы на пути реализации результатов фундаментальных исследований.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОАКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

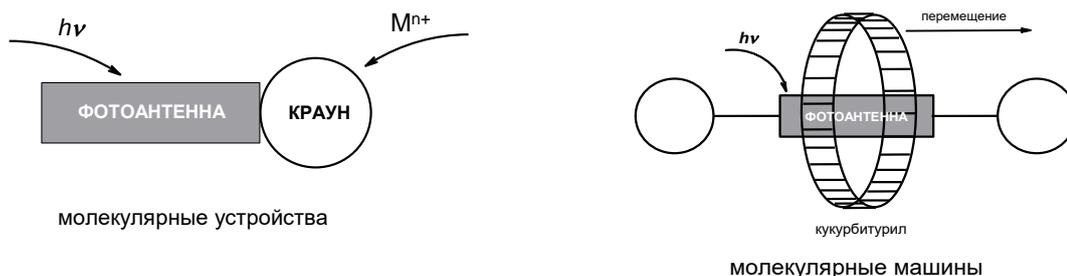
С.П. Громов, А.И. Ведерников, Е.Н. Ушаков, Л.Г. Кузьмина, М.В. Алфимов

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, РФ

В настоящее время в супрамолекулярной химии формируется новое нанотехнологическое направление – органическая нанофотоника.

Нами предложен новый уникальный класс полифункциональных светочувствительных соединений – краунсодержащих непредельных красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению пространственного строения, изучению закономерностей самосборки в наноразмерные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексообразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный молекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений светочувствительные и светоизлучающие наноразмерные системы разнообразной архитектуры с заданными свойствами. В рамках фактически одного класса соединений удастся построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы молекулярных переключателей, фотопереключаемых молекулярных устройств, фотоуправляемые молекулярные машины, светочувствительные монослои ЛБ и монокристаллы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



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

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения РАН, РФФИ, Минобрнауки РФ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

μ-НИТРИДОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЖЕЛЕЗА. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е.В. Кудрик*

Ивановский государственный химико-технологический университет

В докладе рассмотрены вопросы синтеза и исследования μ-нитригодимерных комплексов фталоцианинатов железа с использованием широкого круга физико-химических и спектральных методов. Особое внимание будет уделено использованию рентгеновской и рентгено-флюоресцентной спектроскопии для установления степени окисления и спинового состояния высоковалентных комплексов железа, в том числе нестабильных железо – оксокомплексов, являющихся важнейшими интермедиатами и окислителями в том числе и в случае реакций, катализируемых Цитохромом P-450¹. Исследование каталитической активности μ-нитригодимерных фталоцианинатов железа в реакциях окисления органических субстратов пероксидом водорода показало, что данные комплексы катализируют окисление даже таких трудноокисляемых субстратов как метан и бензол в мягких условиях². В случае бензола реакция протекает через промежуточное образование его эпоксида. На основании анализа каталитической активности, определения кинетических изотопных эффектов и исследования кинетики реакций сделан вывод о механизме их протекания.

1. a) E.V. Kudrik, O. Safonova, P. Glatzel, J.S. Swarbrick, L.X. Alvarez, A.B. Sorokin, P. Afanasiev, Appl. Catalysis. B. Environmental, 2012, V. 113-114, 43-51.
b) P. Afanasiev, E.V. Kudrik, F. Albrieux, V. Briois, O.I. Koifman, A.B. Sorokin, Chem. Commun., 2012, 6088-6090.
2. A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, L.X. Alvarez, P. Afanasiev, J. M. M. Millet, D. Bouchu, Catalysis Today 2010, 157(1-4), 149-154.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-00563а

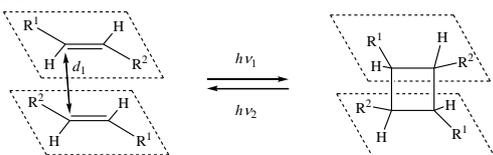
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ТОПОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Л. Г. Кузьмина¹, А. И. Ведерников², М. В. Алфимов², С.П. Громов²

¹ИОНХРАН, Москва 119991, Ленинский просп. 31

²Центр фотохимии РАН, Москва 119421, ул. Новаторов 7а

Твердофазная реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) требует предорганизации исходных структурных единиц, при которой параллельные этиленовые фрагменты расположены на расстоянии d_1 , не превышающем 4.2 Å.



Одним из подходов к изучению реакции ФЦП является кристаллическая инженерия – создание таких кристаллических упаковок, которые размещают молекулы в состоянии предорганизации к ФЦП – и молекулярный дизайн, то есть направленное изменение очертаний молекул.

Из 6 возможных кристаллических упаковок для плоских непредельных соединений 4 могут содержать предорганизованный к ФЦП стэкинг-димер. Объекты исследований – стироловые красители $[\text{Het}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}]\text{X}^-$ (СК) и их предшественники стирилгетероциклы $\text{Het}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ (СГЦ). Для СК возможны 4 типа упаковок. Все они благоприятны для ФЦП. Общая проблема непредсказуемости кристаллических упаковок решается в этом случае как следствие правильного выбора объектов исследования. В кристаллах СГЦ только два типа упаковок из 4 возможных благоприятны для ФЦП. Задача увеличения вероятности формирования в СГЦ благоприятных для ФЦП упаковок решается (1) модификацией молекул, при которой расширяется область сопряжения, (2) протонированием молекул, то есть переводом их в электронные аналоги СК.

В работе проанализированы причины разрушения и сохранения монокристалла в ходе реакции ФЦП. Исследованы: (1) варьирование аниона в СК; (2) сокристаллизация СК с малыми органическими молекулами, (3) введение конформационно гибкого, например, краун-эфирного фрагмента в молекулы, (4) использование кавитандов, способных включать в полость две молекулы СК или СГЦ.

Рассмотрено влияние «педальной изомеризации» этиленового фрагмента на скорость ФЦП и детектирования впервые проведенной нами обратной реакции в том же кристалле, в котором осуществилась прямая реакция ФЦП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00647), Royal Society of UK и Royal Society of Chemistry of UK.

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

М. Ю. Антипин

*Институт Элементоорганических Соединений РАН. Москва, 119991, В-334,
ул. Вавилова 28, ИНЭОС РАН*

За последние несколько лет в дифракционных методах изучения строения вещества (монокристалльный и порошковый рентгеноструктурный анализ, методы малоуглового рассеяния, использование синхротронного излучения, методы электронной дифракции, нейтронография и др.) произошли буквально революционные изменения, вызванные появлением и доступностью приборов нового поколения с высокочувствительными ССД детекторами, мощными источниками рентгеновского излучения, а также появлением нового и эффективного программного и компьютерного обеспечения для достаточно быстрого проведения соответствующих структурных расчетов. Это значительно расширило область применения дифракционных методов в изучении строения вещества, увеличило их точность и позволило перейти к широкомасштабному структурному исследованию новых супрамолекулярных и наноразмерных систем. Исследования последних ранее ограничивались единичными примерами ввиду ограниченных приборных и вычислительных возможностей дифракционных методов. В настоящее время эта проблема в значительной степени решена.

В докладе на ряде примеров будут рассмотрены и проанализированы современные возможности рентгеноструктурного анализа супрамолекулярных и наноразмерных молекулярных систем на примерах исследования больших макроциклов и молекулярных, в том числе анионных, сенсоров на их основе, трехмерных металлоорганических каркасов (так называемые MOF'ы), новых производных порфиринов и фталоцианинов и их молекулярных комплексов. Также будут приведены примеры использования рентгеновского излучения для структурных исследований порошковых материалов, полимеров и тонких пленок, включая жидкокристаллические.

УПРАВЛЕНИЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

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

Как известно, основными факторами внешнего управляющего воздействия на структуру и структурно зависимые свойства монослоев Ленгмюра и получаемых из них пленок Ленгмюра-Блуджетт (ПЛБ) являются состав субфазы, поверхностное давление и сопряженная с ним поверхностная плотность монослоя. Работа посвящена изучению роли этих факторов в изменении состояния функциональных молекул в монослое Ленгмюра как результат процессов молекулярной агрегации и(или) редокс изомеризации. Исследования проведены для планарных систем на основе 3-х различных типов π -сопряженных органических соединений: дифильные хромо- и флуоро-ионофоры, фоточувствительные олигомерные органические проводники и электрохимически мультстабильные жесткие макроциклические соединения. Продемонстрированы возможности различных экспериментальных методов регистрации таких переходов.

Показано, что молекулы сопряженных соединений в монослоях Ленгмюра способны к обратимым переключениям между мономерным и агрегированным (эксимеры, H- и J-агрегаты) состояниями. Выявлено влияние различных типов агрегации на флуоресцентные характеристики монослоев и ПЛБ. Впервые обнаружено индуцируемое латеральным давлением обратимое формирование эксимеров в монослоях дифильных гемицианиновых красителей при циклическом сжатии-растяжении на катион-содержащей субфазе. Зарегистрирован безызлучательный перенос энергии между молекулами двух дифильных нафталимидных флуорофоров в смешанных монослоях Ленгмюра и ПЛБ и рассмотрены условия реализации этого процесса в планарных системах.

В монослоях Ленгмюра двухпалубных краун-фталоцианинатов лантанидов ($\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$) впервые обнаружено явление редокс изомерии, индуцируемой ориентацией сэндвичевых комплексов. Это новое физическое явление обсуждается на основании анализа UV-Vis спектров монослоев и ПЛБ и результатов спектро-электрохимических исследований растворов и ПЛБ $\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ для нескольких представителей ряда лантанидов.

Установлено, что изменение катионного состава субфазы, изменение состава смешанного монослоя, а также изменение молекулярной структуры сопряженных соединений позволяет направленно влиять на тип и степень агрегации молекул в монослоях, а тем самым и на фотофизические и электрохимические свойства ПЛБ и их способность к взаимодействиям с компонентами водных растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-93118-НЦНИЛ_a и 11-03-12124-офи-м-2011) и Президиума РАН (Программа П8(5))

ULTRAFAST OPTICAL SPECTROSCOPY OF COORDINATION COMPOUNDS

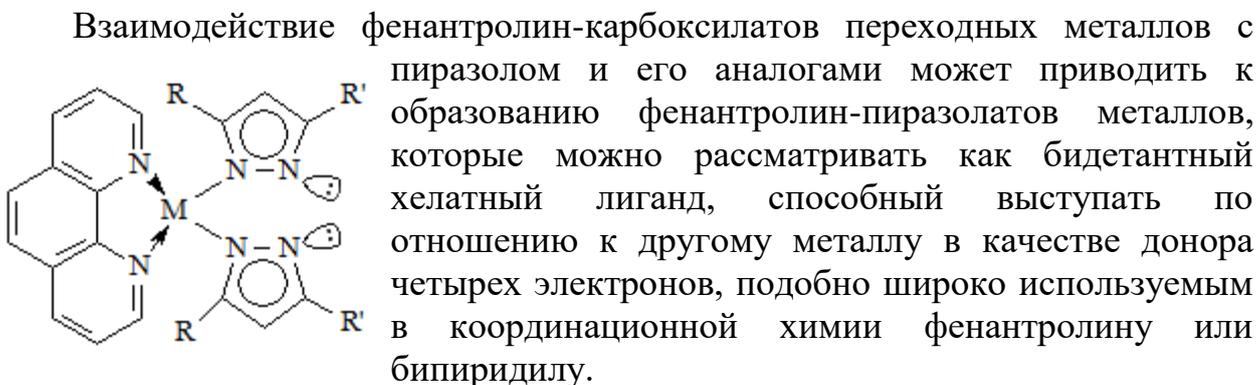
Gediminas Jonusauskas

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, UMR 5798, Bordeaux University
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France
g.jonusauskas@loma.u-bordeaux1.fr*

КОМПЛЕКС ЦИНКА, СОДЕРЖАЩИЙ КООРДИНИРОВАННЫЙ ФЕНАНТРОЛИН И ПИРАЗОЛАТ-АНИОНЫ

Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Нефедова И.В., Ворошилина А.О.,
Нефедов С.Е.

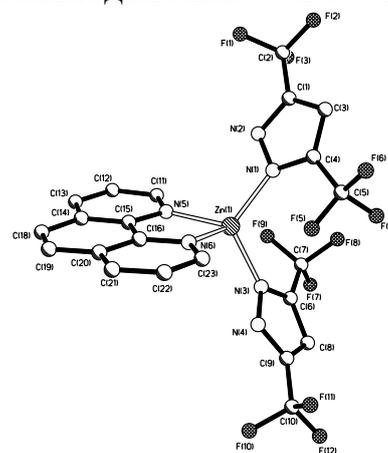
Институт общей и неорганической химии им.С.Н. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, snef@igic.ras.ru



Было обнаружено, что реакция комплекса цинка $\text{PhenZn}(\text{OOCBu}^t)_2$ с пиразолом Pz в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к его депротонированию, в результате чего один пивалат-анион заменяется на пиразолат-анион, который становится мостиковым за счет неподеленной электронной пары пиридинового атома азота, связывая два атома цинка в димер $\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{OOCBu}^t)_2$. В отличие от пиразола, 3,5-бис(трифторметил)пиразол содержит более кислый пиррольный фрагмент, но менее основной пиридиновый атом азота. Взаимодействие его с фенантролин-карбоксилатами цинка в хлористом метиле при комнатной температуре, также приводит к депротонированию пиразола, однако образованный пиразолат-анион оказывается концевым а два атома цинка, в свою очередь, связаны мостиковыми карбоксилат-анионами в биядерный комплекс $\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCR})_2((\text{CF}_3)_2\text{pz})_2$.

В аналогичной реакции $\text{PhenZn}(\text{OOCMe})_2$ с 3,5-бис(трифторметил)пиразолом в кипящем оксидоле оба ацетат-аниона замещаются на два пиразолатата, что приводит к образованию бис-пиразолатного комплекса $\text{PhenZn}((\text{CF}_3)_2\text{pz})_2$.

Отметим, что в полученном комплексе атом цинка имеет тетрагональное окружение 4-х атомов азота, что более характерно для цинка, в отличие от порфиринов или фталоцианинов, в которых пиррольные фрагменты завязаны в жесткий макроцикл. Возможно, именно поэтому в таких комплексах наблюдаются значительные искажения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824, 11-03-01157), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-555.2011.3)

MOLECULAR PLASMONICS – CURRENT STATE AND FUTURE TRENDS

V.I. Chegel

*Institute of Semiconductor Physics National Academy of Science of Ukraine, 03028,
Kiev, pr. Nauki, 41*

During last decade the term “Molecular Plasmonics” becomes as very popular on the pages of articles for journals, specialized on a different directions of the science investigations. Optoelectronics, bio and chemical sensing, microelectronics, computer engineering are among the fields, related with this term. Molecular Plasmonics is a new branch of the old direction in the science about the interaction of electromagnetic field with matter, in particularly, about the interaction of light with conductive materials and using of the informative results from this process. The Molecular Plasmonics starts at 80-years of previous century by using the Surface Plasmon Resonance (SPR) in gas and biosensing, and widened rapidly on the field of biochemistry, medicine and material science [1-2]. During the first decade of third millennium the new generation of Molecular Plasmonics, based on phenomenon of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) aggressively claimed herself on the old applications of SPR and on the new directions, such as Surface Enhanced Raman Scattering, Surface Enhanced Fluorescence, Solar cells, Molecular Spectroscopy, etc [3-4]. Because the LSPR phenomenon is attributed to the nanosize structures, such as Ag and Au nanoparticles, nanowires, nanoholes or semiconductor nanodots, becomes possible to introduce such nanoobjects into the different molecular environment, most effectively, with similar resonance parameters. This peculiarity opens a wide possibility in the enhancing of spectral research of studied molecules as well as in the possibilities for direct physical influence on the molecular object of interest, that is important in medical applications, such as cancer treatment. Commonly, Molecular Plasmonics became as one from main instruments in the Nanoscience, field of present people’s activity, that promise to overcome many of questions, that occurs on the way of humidity in the third millennium. The present lecture devoted to this new generation of scientific research and presents the real results, based on theoretical and experimental applications in the field of Molecular Plasmonics.

1. Riskin M, Ben-Amram Y, Tel-Vered R, Chegel V, Almog J, Willner I. // *Analytical chemistry*.- 2011.-V.83(8).- pp.3082-3088
2. Vladimir Chegel, Michael J Whitcombe, Nicholas W Turner, Sergey A Piletsky. // *Biosensors and Bioelectronics* 24, 2009, pp.1270–1275.
3. V. Chegel, Yu. Demidenko, V. Lozovski, A. Tsykhonya. // *Surface Science*.- 2008.-pp.1540-1546.
4. Andrii Lopatynskiy, Olga Lopatynska, Jay Guo and Volodymyr Chegel. // *IEEE sensors*.- 2011.-V.11.-pp. 361-369.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ КАК ВОЗМОЖНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СУБСТРАТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.

А.Ф. Миронов

*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр-т Вернадского, 86.*

Порфирины и их металлокомплексы широко используются для создания нековалентно связанных супрамолекулярных ансамблей. Одной из уникальных особенностей поведения подобных структур является способность образовывать прочные комплексы с широким кругом органических и неорганических соединений.

Среди порфиринов, используемых для создания супрамолекулярных ансамблей, наибольшее распространение получили синтетические мезо-арилзамещенные макроциклы. В известной мере это связано с их доступностью, возможностью широкой модификации мезо-арильных заместителей и легкостью введения ионов металлов в центральную полость макроцикла. Характерной особенностью порфиринов, играющей важную роль в проблеме рецептор-субстратного взаимодействия, является легкость их обнаружения с помощью различных методов электронной спектроскопии и ЯМР.

Порфирины могут выступать как полифункциональные, так и моноселективные рецепторы. В последнем случае обычно требуется введение специальных заместителей, обеспечивающих распознавание строго конкретных соединений.

В настоящем докладе будут рассмотрены следующие области использования супрамолекулярных структур на основе порфиринов, а также физико-химические методы анализа образующихся субстрат-рецепторных комплексов:

- анализ углеродных наноструктур, включая фуллерены и углеродные наноструктуры, для которых характерно образование нековалентных ансамблей между электронодонорным макроциклом и электроноакцепторным наноуглеродными субстратами;

- использование порфиринов для обнаружения биологически активных соединений, включая нуклеиновые кислоты, белки и пептиды, моно- и полисахариды;

- анализ широкого круга неорганических и органических анионов;

- создание сенсорных устройств.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ В ОНКОЛОГИИ

М.А. Грин, Р.И. Решетников, А.Ф. Миронов

*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Для обеспечения необходимых терапевтических концентраций требуются высокие и повторные дозы лекарств, поскольку из-за их неселективного распределения в организме и наличия многочисленных биологических барьеров лекарственные вещества могут не достигать участка воздействия, что ведет к ряду негативных побочных эффектов.

Существуют разные подходы к повышению селективности доставки терапевтических агентов к органу-мишени. Пассивный таргетинг включает инкапсулирование лекарства в наноноситель, такой как липосомы или наночастицы, которые избирательно покидают кровяное русло через небольшие дефекты пористой и проницаемой сосудистой сети опухоли, что приводит к внутриопухолевому накоплению препаратов.

Для повышения специфичности взаимодействия лекарств с клетками и тканями-мишенями, а также увеличения дозы лекарства, доставленного в требуемую область воздействия, необходимо активное нацеливание, которое реализуется за счет присоединения к молекуле лекарственного вещества или к наноносителю адресного фрагмента, имеющего специфические рецепторы в пораженных органах, тканях или клетках.

В рамках данной тематики нами были разработаны сайт-специфические конъюгаты природных хлоринов с углеводами и фолиевой кислотой. Кроме того, для активного таргетинга красителей в опухоль с целью реализации флюоресцентной диагностики (ФД) и интраоперационного мониторинга полноты удаления пораженной ткани, нами получены модельные бихромофорные системы, включающие производные хлоринов и бактериохлоринов, с одной стороны, и карбоцианиновые красители, с другой.

Наконец, использование тетрапиррольных соединений в качестве транспортеров в опухоль различных биоактивных молекул, включая борные полиэдры для борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака, позволило нам значительно увеличить биологическую эффективность транспортируемых молекул за счет увеличения локальной концентрации последних в опухоли.

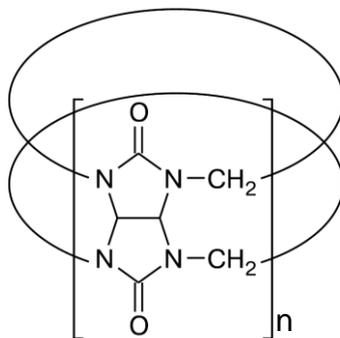
Анализ литературы последних лет показывает, что противоопухолевая терапия, включая фотодинамическую терапию (ФДТ) рака, может получить новый импульс в своем развитии путем создания сайт-специфических систем адресной доставки в опухоль уже известных и эффективных препаратов и фотосенсибилизаторов.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КУКУРБИТУРИЛОВ

В. П. Федин, О. А. Герасько, Е.А. Коваленко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090. cluster@niic.nsc.ru*

В докладе будут представлены основные принципы дизайна супрамолекулярных соединений на основе комплексов металлов и органических макроциклических кавитандов – кукурбит[*n*]урилов ($C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$, СВ[*n*], $n = 5-10$). Молекулы кукурбит[*n*]урилов построены из гликольурильных фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками.



Строение кукурбит[*n*]урилов

Сочетание таких характеристик кукурбитурилов, как жесткая высокосимметричная структура, поляризованные гидрофильные карбонильные порталы, гидрофобная внутренняя полость достаточно крупных размеров, а также высокая устойчивость к термолизу и агрессивным средам, открывают обширные перспективы для синтеза и исследования их соединений с комплексами металлов, которые могут найти применение в различных областях современной химии и новых технологий.^[1, 2]

В докладе будут рассмотрены наиболее важные и интересные примеры использования соединений СВ[*n*] для конструирования молекулярных и наноразмерных устройств (переключателей, сенсоров, молекулярных машин), для моделирования биохимических процессов, а также для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия.

[1] Mitkina T.V., Naumov D.Y., Gerasko O.A., Fedin V.P. «Crystal structure and chemical oxidation of the palladium(II) cyclam complex within the cavity of cucurbit[8]uril» // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363, No. 16. P. 4387-4391.

[2] Gerasko O.A., Fedin V.P. «Inclusion Compounds of Cucurbit[*n*]urils with Metal Complexes» // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56, N. 13. P. 2025-2046.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента (НШ-1729.2012.3), РАН (ОХНМ, № 5.6.1), ГК 02.740.11.0628.

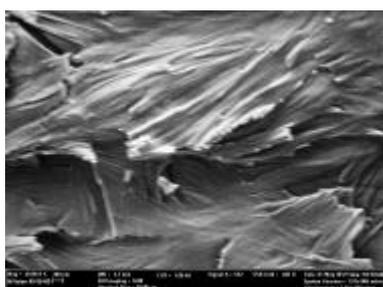
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОГЕЛИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

С.З. Вацадзе

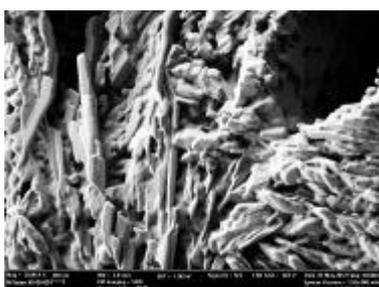
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Супрамолекулярные полимеры (СП) – полимеры, связь между мономерными единицами которых осуществляется за счет нековалентных взаимодействий – занимают существенное место в современных исследованиях как фундаментальной направленности, так связанных с синтезом новых материалов [1]. Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания *стимулотропных* материалов – тех, которые могут (обратимо) изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие. Наименее исследованным и при этом исключительно перспективным подклассом стимулотропных СП материалов являются супрамолекулярные наногели (СНГ). Явление гелирования растворителей некоторыми классами низкомолекулярных органических соединений объясняется тем, что в результате СП образуется трехмерная супрамолекулярная структура, которая захватывает и иммобилизует окружающие молекулы растворителя, как в полости 3D-каркаса, так и в результате специфических межмолекулярных взаимодействий.

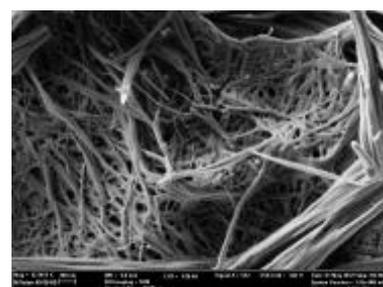
В докладе рассматриваются основные типы тектонов, способных образовывать СП цепочки, и механизмы их дальнейшего превращения в гели. Будет приведены современные воззрения на уровни организации СНГ и соответствующие методы исследования с примерами: *Молекулярный уровень* (NMR *in situ*, FTIR, ATR, X-RAY), *Наноруровень* (AFM, TEM, SEM, SAXS), *Макроруровень* (POM, Rheology, DLS, DSC).



Ксерогель из C₆H₆



Ксерогель из ж-CO₂



Аэрогель после sc-CO₂

В заключении приводятся примеры направленных способов удаления растворителя из СНГ, в том числе получения высокопористых аэрогелей с помощью сушки в сверхкритическом диоксиде углерода (sc-CO₂-drying).

[1]. С.З. Вацадзе «Актуальные проблемы химии координационных полимеров. Успехи синтеза экзо-денатных тектонов», LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. Saarbrücken, ISBN-13 978-3-8465-4194-4, 2011, 269 стр.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-12101-офи-м-2011).

СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ КАК ФУНКЦИЯ ИХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ В ТВЕРДОМ ВИДЕ

Ю.Г. Горбунова^{1,2}

¹ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4, yulia@igic.ras.ru

Химический дизайн полифункциональных соединений для создания новых уникальных оптических, электрохромных, полупроводниковых, магнитных материалов, а также механических устройств молекулярного уровня и устройств хранения информации является приоритетным направлением современной науки. Уникальные свойства циклических тетрапиррольных лигандов и их металлокомплексов позволяют разрабатывать такие материалы посредством тонкой настройки их свойств как за счет модификации периферийной части молекул, так и при широком варьировании природы комплексообразователя.

В связи с тем, что свойства координационных соединений являются прямым следствием их электронного и геометрического строения нами решается задача поиска подходов к систематическому изучению строения замещенных макроциклических тетрапиррольных соединений (порфиринов и фталоцианинов) в растворах различными современными физико-химическими методами. В докладе будут подробно рассмотрены примеры таких исследований с привлечением комплексов методов –электронная спектроскопия, ЯМР, ИК-спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00968), программы поддержки ведущих научных школ РФ НШ-3835.2010.3 и программ РАН.

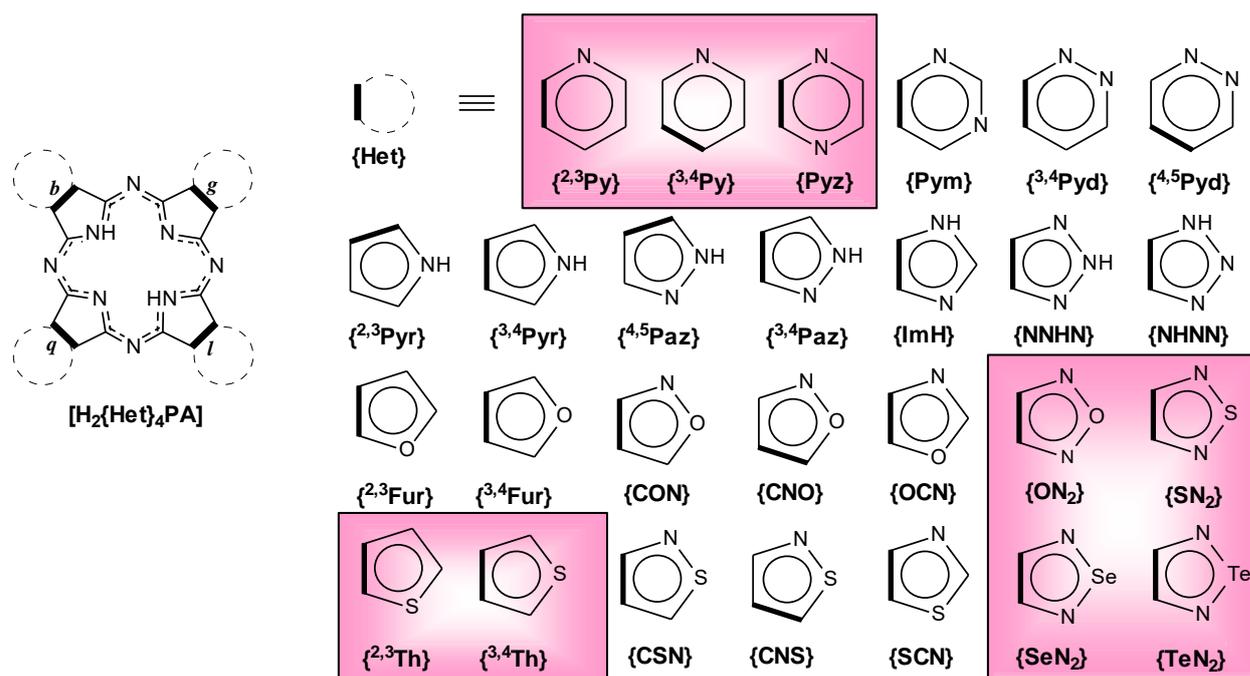
1. Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // В книге «Современные проблемы общей и неорганической химии», Москва, 2009. -648 с. ISBN 978-5-903665-03-7, ООО «Дизайн-студия ЮНИТ», ООО «Интер-Графика», с. 238-253.
2. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Magnetic Resonance in Chemistry, 2010, V. 48, № 7, p.505-515.
3. Martynov A.G., Gorbunova Yu.G.// Polyhedron, 2010, V. 13, № 1 , p.391-399.
4. Martynov A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Dalton Trans., 2011, V. 40, №27, p.7165-7171.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Стужин П. А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново проспект Фр.Энгельса 7*

В лекции рассматриваются особенности синтеза, строения и физико-химических свойств гетероциклических аналогов фталоцианина – порфиразинов с аннелированными гетероциклами [1].



При этом наряду с наиболее хорошо изученными азааналогами (пиридино- и пизазиноаннелированными порфиразинами) особое внимание уделено порфиразинам с аннелированными нечетными гетероциклами – тиюфено-, 1,2,5-халькогенодиазоло- [2], а также 1,4-дiazепинопорфиразинам.

Литература

1. P. A. Stuzhin, C. Ercolani, Porphyrazines with annulated heterocycles, in *The Porphyrin Handbook*, (Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, vol. 15, pp. 263-364.
2. M. P. Donzello, C. Ercolani,*P. A. Stuzhin, *Coord. Chem. Reviews* **2006**, 250, 1530–1561.

Автор благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Нанотехнология и наноматериалы» ГК 14740.11.0268), Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 10-03-01069-а).

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ*

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119071, Москва, Ленинский просп., 31-4.*

Современные методы получения функционализированных порфиринов основаны на двух краеугольных камнях: синтезе тетрапиррольного ядра и его модификации. К настоящему времени разработаны эффективные методы синтеза ядра порфирина, позволяющие получить как симметричные, так и несимметрично замещенные порфирины. Дальнейшая модификация порфиринов наиболее эффективно осуществляется с использованием каталитических методов, таких как реакции кросс-сочетания (Хека, Сузуки, Соногаширы) и образования связи С-гетероатом (аминирования по Бухвальду-Хартвигу, алкоксилирования, сульфанилирования и фосфорилирования). Реакция Хьюсгена 1,3-диполярного присоединения, т.н. «клик»-реакция становится все более популярной для сочетания порфиринов с другими функциональными фрагментами и для получения олигопорфиринов.

Полученные в результате функционализированные порфирины и олигопорфирины были успешно использованы для построения супрамолекулярных ансамблей.

Литература.

1. I.P. Beletskaya, V.S. Tyurin, A. Uglov, C. Stern, R. Guilard. Survey of synthetic routes for synthesis and substitution in porphyrins. In *"The Porphyrin Handbook"* Eds. Kadish K.M. Smith K.M. Guilard R. Academic Press, San Diego, **2012**, Vol. 23, p.108.
2. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Yu. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chemical Reviews*, **2009**, 109 (5), 1659–1713.
3. Е.А. Mikhalitsyna, V.S.Tyurin, I.A. Zamyatskov, V.N. Khrustalev, I.P. Beletskaya, Synthesis, characterization and cation-induced dimerization of new aza-crown ether-appended metalloporphyrins. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (25), 7624-7636.

* Авторы благодарят за финансовую поддержку работы Российскую академию наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», РФФИ (грант № 11-03-12160-офи-м-2011) и Министерство образования и науки РФ.

EFFECT OF CUCURBITURILS ON PHOTO-PHYSICAL PROCESSES INVOLVING FLUORESCENT DYES

N. Kh. Petrov, D. A. Ivanov, A.I. Vedernikov, S. P. Gromov

Photochemistry Centre RAS, Ul. Novatorov 7A, 119421 Moscow, Russia

Photophysical properties of water-soluble fluorescent (styryl, cyanine, acridine, xanthene and others) dyes in the presence of cucurbit[*n*]urils ($n=7,8$) are discussed in terms of fluorescence spectroscopy. Pumpkin-shaped macrocycle of CB[*n*] has a rigid cavity (for $n=7$, the internal and external diameters are 5.4 Å and 7.3 Å, respectively, the height, 9.1 Å, see Fig.1) that allows including the above dyes as a guest-molecule.

The encapsulation of the fluorescent dyes by CB[*n*] commonly leads to significant changes in their photophysical properties. For example, in the case of 3,3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide (DTCI), 1:1 complexes with the association constant $3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ are produced that results in a significant changing of absorption spectrum and in a 5-fold increase of fluorescence quantum yield. It has been also found that lifetime of DTCI fluorescence increases from 0,12 ns in homogeneous aqueous solution to 1,07 ns in the presence of CB7.

The encapsulation of 4-[(*E*)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]-1-ethylpyridinium perchlorate, styryl dye, in CB[7] results in shift of maximum of absorption spectrum to long-wavelengths from 383 nm to 406 nm and in a 5-fold



Fig. 1. Cucurbit[7]uril molecule

increase in its fluorescence upon increasing the CB7 concentration from 0 to $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$. The dependence of the fluorescence intensity of solution on the concentration of CB[7] allows the estimation of the 1:1 complex binding constant, that is about 10^6 M^{-1} . The average fluorescence lifetime increases from 145 to 352 ps upon the addition of CB[7].

The possible mechanism of the encapsulation influence on dye photophysics and possible applications will be discussed.

References:

1. N.Kh. Petrov, D.A. Ivanov, D.V. Golubkov, S.P. Gromov, M.V. Alfimov, *Chem. Phys. Letters* 2009, 480, 96–99.
2. D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, E. A. Nikitina, M.V. Basilevsky, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov, and M.V. Alfimov. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 4505–4510.
3. R.N. Dsouza, U. Pischel, W.M. Nau, *Chem. Rev.* 2011, 111, 7941–798

Support from the Russian Foundation for Basic Research and the Russian Academy of Sciences is gratefully acknowledged.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СПИН-МЕЧЕННЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

В.А. Лившиц , И. В. Ионова, Л. В. Воронина, М. В. Алфимов

Центр фотохимии РАН. Москва, ул. Новаторов 7А.

e-mail: livsh@photonics.ru

Рассмотрены работы по структуре, молекулярной динамике и спектрально-люминесцентным свойствам комплексов циклодекстринов (CD), выполненные в Центре фотохимии РАН. Представлены результаты исследования двухкомпонентных (бинарных) и трехкомпонентных комплексов CD в водных растворах, твердой фазе и на межфазных границах микросфер силикагеля (МС) с водой или газовой фазой. Роль функциональных молекул-гостей в этих комплексах выполняют спин-меченые аналоги биологически активных соединений (индолов, алифатических жирных кислот, холестерина).

Использование различных методических подходов в ЭПР спектроскопии: температурных и концентрационных зависимостей, спинового обмена с парамагнитными ионами, моделирование формы линейных и квадратурных спектров второй гармонике поглощения позволило определить константы связывания, стехиометрию комплексов, полярность окружения репортерской NO группы, характер вращательной подвижности (диффузия в большом телесном угле или либрации малой амплитуды), измерить коэффициенты вращательной диффузии и амплитуды либрационных движений молекул-гостей в полостях CD; выявить влияние второй и третьей молекулы гостя в полости на молекулярную динамику и гидрофобность окружения функциональных молекул. Изучено влияние ковалентного связывания CD с микросферами силикагеля (МС) на молекулярную динамику и гидрофобность окружения спиновых зондов

Методом флуоресценции исследованы свойства комплексов нафталина и его производных с мономерными и полимерными β -CD и γ -CD в водных растворах; влияние адсорбции полимерных CD на МС на появление и форму спектров эксимерной флуоресценции. Обнаружен перенос энергии возбуждения с нафталина на флуорофор (комплекс дансилглицина с β -CD) на поверхности МС, который позволяет по флуоресценции комплекса дансилглицина детектировать нафталин в газовой фазе

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕТИЧЕСКИЕ РЕЦЕПТОРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ: ИНДУЦИРОВАННЫЙ ТРАНСПОРТ ДИКАРБОНОВЫХ, АМИНО- И ГИДРОКСИКИСЛОТ

М.Н. Агафонова, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18,
email: homkinn@yandex.ru*

Селективная проницаемость биологических и синтетических мембран лежит в основе различных биохимических и технологических процессов. Обычно избирательная проницаемость мембран и ускорение процесса мембранной экстракции достигается посредством рецепторных молекул-переносчиков, способных селективно взаимодействовать с транспортируемым веществом. В связи с этим, в бурно развивающейся области дизайна и синтеза рецепторов одним из приоритетных направлений является создание наноразмерных молекулярных структур, способных не только селективно взаимодействовать с целевыми соединениями, но и осуществлять их транспорт через мембраны. В данной работе был проведен молекулярный дизайн рецепторных структур для распознавания целого ряда биологически значимых кислот. Были синтезированы функционализированные по нижнему ободу *n-трет*-бутилкаликс[4]арены и исследована их способность к эффективному и селективному транспорту ряда важнейших для живых организмов дикарбонных, амино- и α -гидроксикислот через липофильную мембрану.

В структуре полученных соединений варьировалась природа заместителей по нижнему и верхнему ободам каликсаренового макроцикла, а также кислотность фенольных протонов. Комплексообразующая способность синтезированных макроциклов по отношению к ряду кислот была изучена методом мембранной экстракции, УФ-спектроскопии и ВЭЖХ. В ряду изученных 1,3-дизамещенных и тетразамещенных каликс[4]аренов были найдены эффективные переносчики глутаминовой, винной и гликолевой кислот. Кроме того, установленные в ходе экспериментов закономерности позволяют направленно изменять рецепторную способность функционализированных каликс[4]аренов по отношению к заданным субстратам путем варьирования заместителей.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЗАНА И МЕЛАМИНА С КЛЕТКАМИ ЖИВОТНЫХ

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

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

Исследование взаимодействия биологически активных веществ (БАВ) с отдельными клетками животного происхождения необходимо для определения концентрационных ограничений при применении БАВ. Обычно используются высокие концентрации (10^{-13} - 10^{-4} М). На уровне целого организма какие-либо негативные последствия такого применения БАВ не выявляются, т.к. активируются процессы репарации, детоксикации, выведения и т.п. Но остается вероятность накопления БАВ в тканях, возникновения отдаленных последствий. Для минимизации рисков выясняли особенности взаимодействия БАВ с отдельной клеткой и ее компонентами. Для тестирования использовали модельные объекты, отражающие свойства клеточных компонентов на разных организационных уровнях. Это липосомы, сформированные из индивидуального фосфолипида ДМФХ, тени эритроцитов, растворимый белок сыворотки крови (БСА), и целые клетки: эритроциты, тимоциты, лейкоциты, асцитные клетки (АКЭ). Многообразие объектов позволило применить ряд методов, позволивших охарактеризовать изменения, как структуры, так и функций. Исследовали влияние производных меламина - мелафена и пирафена, регуляторов роста растений, и производных фенозана – коричной кислоты, ИХФАНов и гидрофильных макромолекулярных антиоксидантов (ГМАО). Вещества разной степени гидрофильности – гидрофобности, степени специфичности по отношению к мишеням. Организация микродоменов в ДМФХ-липосомах резко меняется в области 10^{-8} - 10^{-14} М мелафена, но не разрушается. Фенозан и ИХФАНы разрушают бислой уже при 10^{-8} - 10^{-6} М, ИХФАН-16 образует собственную фазу. Структура БСА разрыхляется большими концентрациями БАВ. ИХФАНы укрепляют молекулу БСА при средних и малых концентрациях. Структура теней эритроцитов устойчивее к мелафену и фенозану, а малые концентрации ИХФАН-10 стабилизируют структуру. Это коррелирует с данными АСМ: параметры имиджа эритроцита уже 10^{-11} М мелафена и фенозана снижают, ИХФАН укрепляет структуру.

При функциональном тестировании для мелафена выявлено разнонаправленное действие в зависимости от концентрации. Так на АКЭ проявляется усиление первого клеточного ответа при 10^{-13} М, а 10^{-8} М начинает угнетать. Воздействие фенозана и ИХФАНа (10^{-21} – 10^{-3} М) на эритроцитах и клетках АКЭ характеризуются двумя максимумами и зоной молчания между ними. Негативные воздействия ГМАО значительно слабее.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОРИЛКЕТОНОВ

Аунг Мьо Ту¹, А.М. Сафиулина^{1,2}, О.А. Синегрибова², Г.В. Бодрин³,
Е.И. Горюнов³, И.Б. Горюнова³, А.Г. Матвеева³, Э.Е. Нифантьев³

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ИФХЭ РАН

³ИНЭОС РАН

Осуществлен синтез серии диорганилфосфорилированных кетонов общей формулы $R_2P(O)CXY(CH_2)_nC(O)Me$ (**I**, где $R = \text{изо-Pr}$, трет-Bu , Ph ; $X = H$, Me ; $Y = H$, Me , Ph , $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 2-тиенил, 2-фурил; $n = 0, 1$) и изучена их экстракционная способность от отношению к актинидам [U(VI), Th(IV)] и лантанидам [La(III), Pr(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III), Yb(III)] из азотнокислых сред.

Показано, что P,P-диалкилфосфорильные кетоны (**I**) являются несколько более сильными экстрагентами, чем соответствующие дифенильные аналоги, хотя и существенно менее доступны из-за дороговизны исходных соединений для их синтеза. Установлено, что в случае дифенилфосфорилированных кетонов (**I**) длина линкера практически не оказывает влияние на их экстракционную способность по отношению к обоим типам f-элементов. Более того, аналогичным образом ведет себя при экстракции актинидов и лантанидов фосфорилкетон $\text{Ph}_2P(O)CH=CHC(O)CH_3$ с транс-виниленовым мостиком между P(O) и C(O)-фрагментами. Кетон $\text{Ph}_2P(O)CH_2CH_2C(O)CH_3$ (**Ia**) обладает существенно лучшими экстракционными характеристиками по сравнению с $\text{Ph}_2P(O)CMe_2CH_2C(O)CH_3$, что связано, по всей вероятности, с негативным влиянием стерических факторов. Аналогичным образом может быть объяснено и некоторое снижение экстракционной способности при переходе от монокетона (**Ia**) к соединениям, содержащим у α -атома углерода этиленового мостика арильный (фенильный или p -хлорфенильный) и гетероарильный (2-тиенильный или 2-фурильный) заместители.

Исследована также экстракция актинидов и лантанидов дифосфорилмонокетон — $[\text{Ph}_2P(O)]_2CHCH_2C(O)CH_3$ (**II**) и монофосфорилдикетон — $\text{Ph}_2P(O)CHPhCH[C(O)CH_3]_2$ (**III**). Установлено, что соединение (**II**) существенно лучше извлекает из кислых сред актиниды, а лиганд (**III**) является наилучшим экстрагентом по отношению к лантанидам из всех соединений, исследованных в данной работе.

**ПАРАМАГНИТНЫЙ ЯМР:
ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВОПРОСОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНИДОВ К
СОЗДАНИЮ КОНТРАСТНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ МРТ-МЕТОДИКИ
ПЕРЕНОСА СПИНОВОГО НАСЫЩЕНИЯ (PARACEST)**

С.П. Бабайлов

*ИНХ СО РАН, 630090, РФ, Новосибирск, пр.Лаврентьева, 3
E-mail: babajlov@niic.nsc.ru*

Информация о молекулярной динамике и строении комплексных соединений катионов лантанидов (L_n) в растворах лежит в основе существующих технологий получения препаратов для фотодинамической терапии, контрастных реагентов для магниторезонансной томографии (МРТ) и сенсоров для биологии и медицины. В парамагнитных комплексах L_n за счет лантанид-индуцированных сдвигов в спектрах ЯМР на несколько порядков расширяется диапазон доступных для измерения констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с диапазоном констант скоростей в родственных диамагнитных соединениях. Причем, сами катионы L_n можно рассматривать как парамагнитные зонды для определения молекулярной динамики с помощью ДЯМР {включая такие методики, как 2D EXSY, перенос инверсной локальной ядерной спиновой заселенности и 1D перенос спинового насыщения (PARACEST)}. Этот методический подход проиллюстрирован рядом примеров ДЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики краун-эфиров, анионов бета-дикетонов, порфиринов, ДОТА-подобных лигандов, координированных с L_n в растворах ($L_n = Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, Dy$ и Yb).

Полученные экспериментальные результаты для некоторых соединений L_n с полидентатными лигандами свидетельствуют о перспективности их практического применения для МРТ в качестве контрастных реагентов.

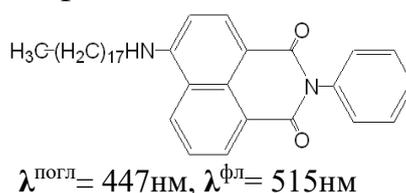
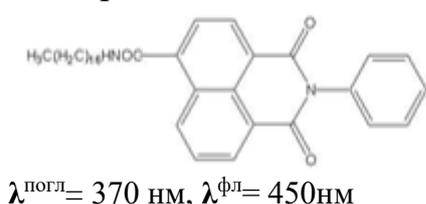
БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ДВУМЯ ЛЮМИНОФОРАМИ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

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

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

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

Безызлучательный перенос энергии поглощенного света между двумя структурно близкими люминофорами является одним из наиболее важных фотофизических процессов, используемых при создании молекулярных сенсоров и молекулярных устройств с переключаемыми оптическими характеристиками. В работе впервые исследован такой перенос энергии в планарных системах для нафталиimidных люминофоров на основе 4-



(ацил)амино- и 4-амино-нафталимида (рис. 1 а, б - F1 и F2, соответственно).

Рис. 1 схемы молекул F1 (а)

и F2 (б)

Безызлучательный

перенос энергии осуществляется при достаточно близком расстоянии (1–10 нм) между разнородными молекулами в монослое за счет перекрытия спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора (рис. 2).



Рис. 2. Схема переноса энергии в монослоях Ленгмюра

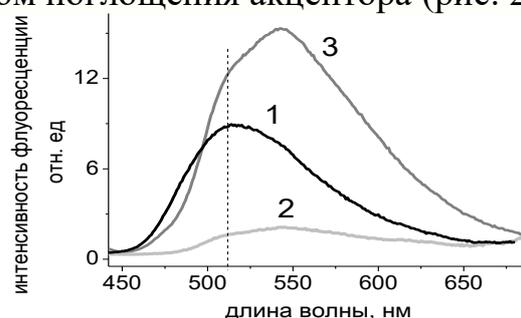


Рис. 3. Спектры флуоресценции ПЛБ из смешанного монослоя 1(F1)/2(F2) - (1) и ПЛБ F2 - (2) при $\lambda^{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$ и ПЛБ F2 при $\lambda^{\text{возб}} = 430 \text{ нм}$ - (3)

При исследовании спектрально-люминесцентных свойств смешанного монослоя F1/F2 и сформированных из него пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) показано, что при поглощении света с длиной волны 340-350 нм в спектрах флуоресценции таких систем появляется полоса испускания 515 нм, характерная для спектра флуоресценции ПЛБ F2 при длине волны возбуждения 430 нм (рис. 3). Причем при облучении светом с $\lambda^{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$ пленки, сформированные из индивидуального монослоя F2, практически не флуоресцируют. Полученные результаты свидетельствуют о реализации безызлучательного переноса энергии как в монослоях Ленгмюра на жидкой подложке, так и в сформированных из них ПЛБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-12124-офи-м-2011) и Президиума РАН (Программа (П8(5)))

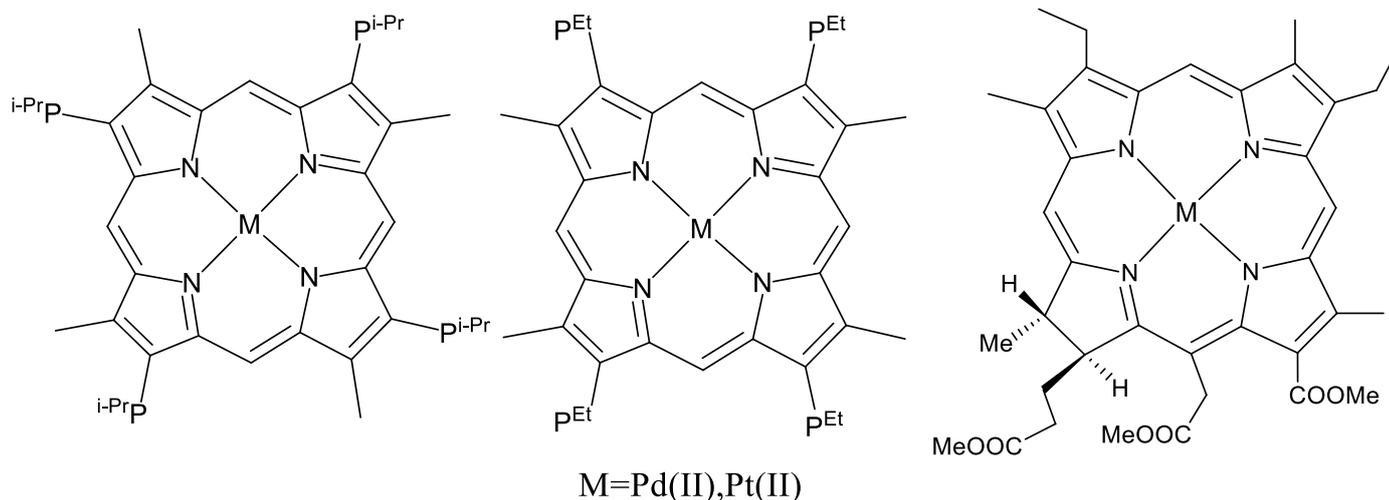
CHEMICAL SYNTHESIS OF Pd(II) AND Pt(II) COPROPORPHYRIN AND CHLORIN COMPLEXES

A.N.Volov¹, I.A.Zamilatskov¹, I.S.Lonin¹, A.Y.Tsivadze¹, G.V.Ponomarev²

¹Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Russia, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31

²Research Institute of Biomedical Chemistry, RAMS, Russia, 119121, Moscow, Pogodinskaya street, 10

Metal complexes of porphyrins and chlorins possess unique photophysical properties and these properties have evoked great interest among scientists in the field of chemical sensing and bioanalytics during recent decades and number of applications have been proposed thereof [1]. Porphyrin and chlorin complexes of Pd(II) and Pt(II) exhibit the highest phosphorescence quantum yields and due to high extinction coefficient, these complexes have been suggested as potential compounds for sensitive bioassays. The palladium(II) complexes with coproporphyrins I,II and mesochlorin e6 trimethyl ester were obtained by boiling the solutions of the ligands in DMF with excess of PdCl₂ for 30 min. The platinum(II) complexes were prepared via treatment of the ligands with 3.0 eq. Pt(PhCN)₂Cl₂ in boiling benzonitrile for 1h. Obtained complexes were characterized by UV/Vis, ¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt NMR, MALDI TOF. Single crystals were grown for coproporphyrin I,II metal complexes by isothermal concentration in CH₂Cl₂/EtOAc and CH₂Cl₂/toluene systems for 2 days. Their crystal structures were studied by X-ray diffraction. Crystals are monoclinic, space group P2₁/c.



The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant № 12-03-01015-a); OPTEC Company Grant for Young Scientists Support (61/11KII), OPTEC Company Grant for Young Scientists Support (59/11 KII), Grant of President Of Russian Federation for Young Scientists Support (Grant № MK-699.2012.3).

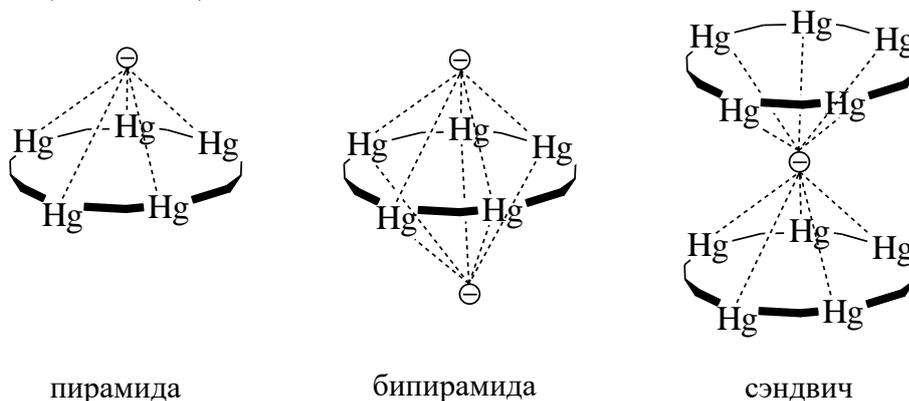
АНТИКРАУНЫ. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Ф.М.Долгушин

*Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
Москва, ул. Вавилова, 28, fedya@ineos.ac.ru*

Перфторированные ртутьсодержащие макроциклы (тримерная перфтор-*o*-фениленртуть, $(o-C_6F_4Hg)_3$, и пентамерная перфторизо-пропилиденртуть, $\{(CF_3)_2CHg\}_5$) проявляют способность к полидентатной координации анионов за счет кооперативных многоцентровых взаимодействий с атомами ртути макроциклов. Эти и подобные им макроциклы получили название “антикрауны”.

Координационные возможности антикраунов и закономерности строения образующихся комплексов изучены по данным рентгеноструктурного исследования широкого ряда соединений с галогенид и псевдо-галогенид анионами, боргидридными и металлокомплексными анионами, нейтральными основаниями Льюиса (нитрилы, карбонильные соединения, ароматические соединения, краун-эфиры). Обнаружено большое разнообразие типов связывания координирующая молекула – макроцикл. Однако во всех случаях найден общий фрагмент пирамидального строения, в котором координирующая молекула связана со всеми атомами ртути макроцикла. Это позволяет рассматривать такую симметричную координацию как наиболее энергетически выгодную. Выявлены основные структурные типы комплексов антикраунов: пирамида (полусэндвич), бипирамида (“волчок”), сэндвич.



В докладе будут рассмотрены некоторые вопросы использования антикраунов в органическом синтезе и катализе, их селективность при координации с разными изомерами или соединениями, обладающими несколькими нуклеофильными центрами разной природы.

ИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА

А.Л. Дубас, М. А. Калинина, В. В. Арсланов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва, e-mail: pcss_lab@mail.ru

Тенденция к миниатюризации, наряду с уменьшением размеров современных устройств и их компонентов, также требует расширения набора физических и химических функций составляющих элементов. Например, использование полимерных материалов с целью повышения термической и механической стабильности наноплёнок не должно снижать чувствительности и селективности активных центров или иммобилизованных в полимерной матрице компонентов по отношению к внешним сигналам, таким как присутствие определённых газов, ионов металлов и т.д., отклик на которые можно было бы надёжно зарегистрировать. В данной работе формировали монослои Ленгмюра на основе эпоксидного олигомера и 1,4,7,10 – тетрациклододекана (ЭО/циклен) на поверхности водной и солевых субфаз, используя термическую и УФ-активацию реакции полимеризации. Макроциклический амин в данной системе является отвердителем для эпоксидного олигомера, а также комплексообразователем для ряда переходных металлов, т.е. активным центром, обеспечивающим функциональные свойства полимера. Для определения комплексообразующей способности циклена в полимерной матрице в качестве ионов-«индикаторов» удобнее всего использовать ионы меди(II), поскольку в слабо-кислой среде связывание макроцикла с этими ионами протекает селективно (константа комплексообразования циклена и Cu^{2+} составляет 10^{27} л/моль). Для исследования возможности регенерации металлокомплекса циклена в полимеризованном монослое под сжатый монослой, выдержанный на поверхности раствора хлорида меди(II) при $\text{pH}=5.6$, через инжекторный порт вводили расчётные количества 0.1M HCl , поддерживая при этом постоянный объём субфазы и контролируя состояние монослоя с помощью оптоволоконной спектроскопии. При достижении pH субфазы 2.6 интенсивность характеристической полосы резко уменьшается, при этом максимум полосы смещается в сторону меньших длин волн. Было установлено, что уменьшение pH субфазы, содержащей хлорид меди, до значения 2.6 приводит к повышению поверхностного давления на $1.5\text{-}2\text{ мН/м}$, а последующее повышение pH до прежнего значения 5.6 сопровождается снижением поверхностного давления.

Таким образом, монослой полимера ЭО/циклен может выступать в качестве сигнального/переключающегося/сенсорного устройства с откликом, который легко преобразуется в простой оптический сигнал.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ А-П-D СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ

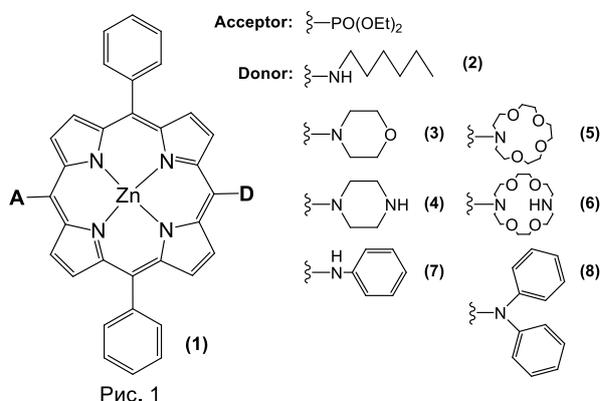
Ю.Ю. Енакиева¹, Ю.Г. Горбунова¹, А.Ю. Цивадзе¹, А.Г. Бессмертных²,
К. Штерн², Р. Гиляр²

¹ИФХЭРАН, Москва, 119071, Ленинский пр-т, д. 31,
yulia.enakieva@gmail.com

²Институт молекулярной химии, Университет Бургундии, 21078, г. Дижон,
пр. Алана Савари, 9, Франция, Roger.Guilard@u-bourgogne.fr

Порфирины, содержащие в своем составе одновременно электроно-донорные и электроно-акцепторные функциональные группы, представляют собой перспективный класс новых соединений для использования их в качестве искусственных «антенн» в солнечных батареях и фотовольтаических устройствах. Введение диэтоксифосфорильных групп на периферию порфиринового макрокольца может привести к улучшению электрохимических свойств таких систем за счет способности данных заместителей к закреплению на различных подложках. Кроме того, такие соединения представляют интерес с точки зрения создания на их основе новых высоко-упорядоченных супрамолекулярных систем.

Ранее¹ нами был разработан и успешно применен эффективный метод синтеза



мезо-полифосфорилпорфиринов. Для

введения различных аминов в свободное мезо-положение моно-фосфорилзамещенного порфирина цинка (1) (D = H) (Рис 1) нами были использованы два метода. Показано, что модификация условий проведения некаталитической реакции аминирования² позволяет получить

ранее не описанные порфирины (3)-(6) с хорошим выходом. Порфирилаты цинка (2), (7), (8) получены при оптимизации условий каталитической реакции аминирования в присутствии палладия.

(1) Enakieva, Y. Y.; Bessmertnykh, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Stern, C.; Rousselin, Y.; Tsivadze, A. Y.; Guilard, R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3842-5.

(2) Balaban, M. C.; Eichhöfer, A.; Buth, G.; Hauschild, R.; Szmytkowski, J.; Kalt, H.; Balaban, T. S. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 5512-21

Данная работа выполнена в рамках русско-французской совместной лаборатории "LAMREM" и поддержана грантами CNRS, РФФИ и Программами Российской Академии Наук.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ АНТРАХИНОНА И ПОЛИАМИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ

Ермакова Е.В., Бессмертных-Лемён А.Г., Гиляр Р., Арсланов В.В.

ИФХЭ РАН, Москва, pcss_lab@mail.ru

Institut de Chimie Mole'culaire de l'UniVersite' de Bourgogne (ICMUB), CNRS,
Dijon, France,

Одной из актуальных задач современной химии является создание и совершенствование высокочувствительных и надежных методов определения содержания различных элементов и их соединений в окружающей среде. Детектирование катионов тяжелых металлов особенно актуально в связи с их опасностью для здоровья живых организмов и постоянным увеличением их количеств в окружающей среде в результате жизнедеятельности человека. В этой связи усилия исследователей направлены на разработку удобных и простых оптических сенсоров, способных быстро и селективно распознавать катионы токсичных металлов.

В настоящей работе предложены новые хемосенсоры **1** и **2** для визуального определения катионов ртути, предназначенные для проведения детектирования в воде и монослоях. Эффективность определения катионов ртути этими хемосенсорами основана на высоких абсорбционных характеристиках диаминоантрахиноновой сигнальной группы и удачном выборе строения ионофора. В то время как хемосенсор **1** водорастворим и позволяет проводить определение в водных средах, дифильный лиганд **2** может быть использован для детектирования в монослое.

В работе рассмотрен синтез лигандов **1** и **2**, проведено исследование комплексообразования различных металлов в воде. Особое внимание уделено установлению состава и строения комплексов этих лигандов с катионами ртути методами УФ-спектрофотометрии и ЯМР. Изучено *in situ* связывание монослоем лиганда **2** катионов ртути из субфазы, содержащей $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Осуществлен перенос монослоев чистого лиганда **2** на поверхность кварцевых пластин и определен состав полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт после их выдержки в водных растворах перхлората ртути. Также получены пленки ЛБ из монослоев лиганда **2**, перенесенных с субфаз, содержащих $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, и определен их состав.

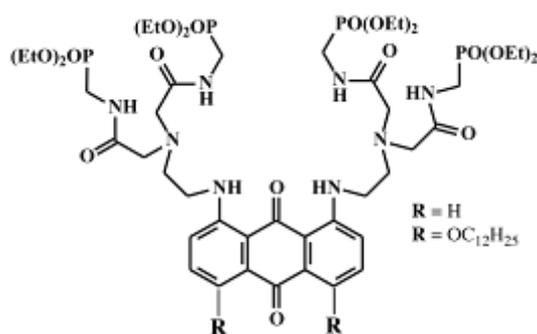


РИС. 1. ХЕМОСЕНСОРЫ **1** (**H**) И **2**.

ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ ЛИПИДА И ПРОИЗВОДНЫХ Zn^{2+} -ЦИКЛЕНА

А.И. Жамойтина^a, Y. Sauerwein^b, B. König^b, М.А. Калинина^a, В.В. Арсланов^a

^a ИФХЭ РАН, Москва, Россия, pcss_lab@mail.ru

^b Institut für Organische Chemie Universität Regensburg, Germany

Исследование композитных монослоев представляет большой интерес для супрамолекулярной химии, в качестве модельных систем для исследования клеточных мембран. Использование метода монослоев Ленгмюра позволяет предорганизовать компоненты системы и определить физико-химические параметры, определяющие взаимодействия между ними. Цель данной работы – изучение фазового поведения двухкомпонентных систем на основе производного цинкового комплекса циклена - (бис-(Zn^{2+} -циклена)) или тетра-(Zn^{2+} -циклена)), иммобилизованных в липидной матрице (дистеароилфосфатидилхолин). Производные Zn^{2+} -циклена способны к селективной координации молекулярных фрагментов, содержащих имидную и/или фосфат-моноэфирную группы, что позволяет использовать их как простейшие модельные аналоги одного из наиболее распространенных ДНК-связывающих доменов транскрипционных факторов, типа «цинковые пальцы».

Для смешанных монослоев, содержащих 2,5-10% металлокомплекса, на основании изотерм сжатия был проведен расчет избытка свободной энергии смешения по формуле Гудриха и сделан вывод о совместимости компонентов ($\Delta G^E < 0$) для бис-(Zn^{2+} -циклена) и липида во всей исследованной области изменения состава и для тетра-(Zn^{2+} -циклена) и липида – в случае смесей, содержащих до 5% металлокомплекса. Рассчитанные величины ΔG^E соответствуют силам Ван-дер-Ваальса или реализации слабых электростатических взаимодействий. Для бис-(Zn^{2+} -циклена) изучена каталитическая функция гидролиза биснитрофенилфосфата (BNPP). Известно, что бис-(Zn^{2+} -циклен) катализирует гидролиз BNPP с образованием фосфатного моноэфира и 4-нитрофенола. Характеристическая полоса последнего отчетливо проявляется в спектре поглощения монослоя на поверхности жидкости при длине волны 412 нм, причем интенсивность этой полосы в смешанной системе возрастает в 5 раз по сравнению с монослоем чистого бис-(Zn^{2+} -циклена). При изучении кинетики гидролиза, было выяснено, что на начальном этапе реакция гидролиза подчиняется уравнению псевдо-первого порядка, но с течением времени образующийся 4-нитрофенол накапливается на поверхности монослоя и ингибирует дальнейший катализ. С увеличением содержания рецептора в смеси скорость гидролиза падает.

Изученные двухкомпонентные системы на основе производных Zn^{2+} -циклена могут быть использованы в качестве супрамолекулярных биомиметических систем, моделирующих процессы молекулярного распознавания и катализа в живых системах.

О РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛФЕОФОРБИДА «А» С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕАРМИ

Р.М. Исламова^{1,2}, С.В. Назарова¹, Т.А. Агеева³, О.И. Койфман³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», 450001, г. Уфа, ул. 50 лет Октября, 34

³ Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Исследована радикальная сополимеризация метилфеофорбида «А» (МФФ) и стирола или метилметакрилата (ММА) в массе и в растворе бензола, инициированная азодиизобутиронитрилом при 60-90°C. Обнаружено, что общая скорость сополимеризации МФФ и стирола (ММА) в массе при 60-90°C меньше по сравнению с гомополимеризацией стирола или ММА. Сополимеризация ММА и МФФ протекает до глубоких степеней превращения с гель-эффектом, в то время как в случае стирола наблюдается значительное замедление процесса и вырождение автоускорения. Изучение растворной сополимеризации МФФ и виниловых мономеров показало, что введение МФФ приводит к снижению скорости сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией стирола (ММА) при всех исследованных концентрациях винилпорфирина. При увеличении температуры синтеза наблюдается закономерное ускорение процесса, а при снижении содержания инициатора – снижение общей скорости сополимеризации. Константы сополимеризации для стирола при 90°C и ММА при 60 и 80°C (для МФФ принято $r_2 \rightarrow 0$), определенные по уравнению Майо-Льюиса, составили соответственно: $r_1 = 1.71 \pm 0.06$, $r_1 = 0.36 \pm 0.03$ и $r_1 = 0.62 \pm 0.03$.

Продукты, полученные в результате сополимеризации, были идентифицированы методами электронной спектроскопии, ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Определен состав полученных сополимеров. С увеличением концентрации МФФ в исходной реакционной смеси содержание винилпорфириновых звеньев в сополимере растет. Снижение температуры синтеза и концентрации инициатора способствуют вхождению МФФ в полимерную цепь. Обнаружено, что состав получаемых сополимеров зависит от природы реакционной среды, в которой проводится совместная полимеризация МФФ и виниловых мономеров. Определены молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕЗО-АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

А.Л. Ключев, Е.А. Михалицына, В.В. Емец, В.С. Тюрин, В.Н. Андреев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, к. 5.
e-mail: klyuevchem@mail.ru*

Изучено электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение производных порфирина как в индифферентных электролитах, так и в присутствии редокс-пары I^-/I_3^- . В качестве растворителей использовались дважды перегнанная вода или ацетонитрил. Порфирины иммобилизовались на проводящую (печатный электрод из угольной пасты на полимерной пленке) или полупроводниковую подложку (диоксид титана на проводящем стекле из фторированного диоксида олова – FTO/ TiO_2). Фотосвойства изучались при освещении рабочего электрода лазером (655нм) и LED (белый, зеленый).

Собственная редокс-активность порфиринов оценивалась с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Фотоэлектрохимическая активность изучалась при освещении/затемнении рабочего электрода потенциометрически в присутствии/отсутствии пары I^-/I_3^- .

Показано, что собственная редокс-активность производных порфирина зависит как от строения и количества заместителей, так и от состава растворителя, освещенности, материала подложки.

Наиболее выраженный фотоэффект 0.4В обнаружен у $ZnP(Ph-DMEDA)$ (5-(4-(N,N-диметилдиаминоэтил)фенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-пентил порфиринат цинка), что позволило использовать его в качестве сенсibilизатора в макете солнечного элемента: анод – FTO/ TiO_2 / $ZnP(Ph-DMEDA)$, катод – FTO/Pt, электролит 0.5M LiI + 0.05M I_2 в ацетонитриле. Ток короткого замыкания при освещении белым LED (1.5 а.м.) составляет 20мкА/см².

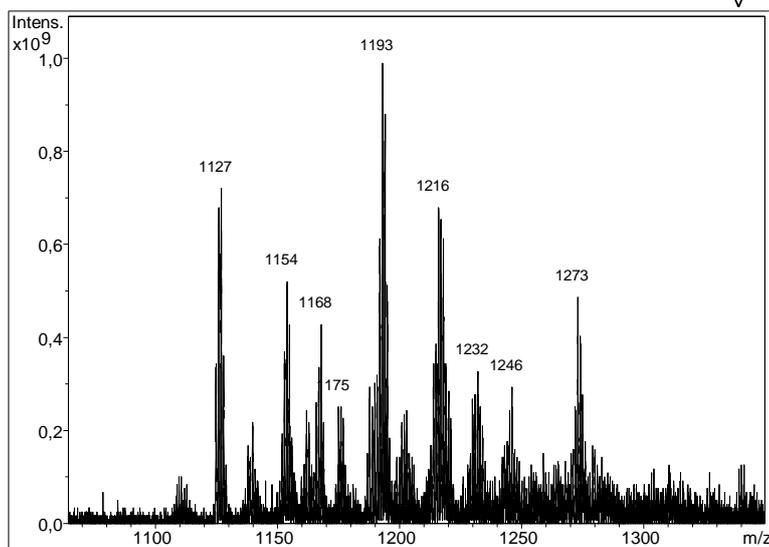
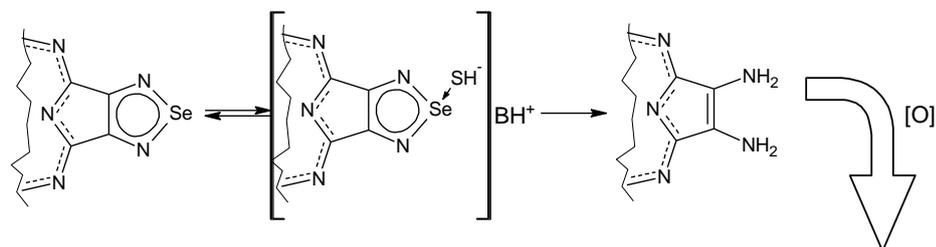
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕСЕЛЕНИРОВАНИЕ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОПОРФИРАЗИНА

Козлов А.В., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Периферическая модификация порфиразинового макрогетероцикла является важным направлением развития химии макрогетероциклов. Одним из наиболее перспективных подходов в этом направлении является синтез и модификация аминопорфиразинов. Одним из наиболее проработанных путей для их получения является восстановительное деселенирование селенодиазолопорфиразинов, что позволяет получать вицинальные диаминосоединения, и проводить на их основе синтез различных производных порфиразинов, труднодоступных другими методами. Однако, ключевая реакция в этом направлении, реакция восстановительного деселенирования все еще является малоизученной, несмотря на популярность данного подхода. Кроме того, получаемые по этой реакции вицинальные диаминосоединения имеют низкую устойчивость, вследствие высокой склонности к окислению, продукты их окисления также малоизучены.

В данной работе представлены результаты исследования самой реакции восстановительного деселенирования и продуктов последующего превращения аминопроизводных.



ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

Колоколов Ф.А.¹, Михайлов И.Е.², Душенко Г.А.²

¹ *Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

² *Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону*

В настоящее время интерес к люминесцентным свойствам комплексов лантаноидов обусловлен их практическим применением в качестве люминофоров с большей длительностью свечения, светоэмиссионных материалов в электролюминесцентных устройствах, а также для визуализации биологических объектов, например при диагностике раковых заболеваний.

Так как люминесценция комплексных соединений лантаноидов существенно зависит и от конкретного иона лантаноида, и от лиганда, то в докладе подробно рассматривается механизм люминесценции комплексов лантаноидов и влияние структуры лиганда на интенсивность люминесценции ионов лантаноидов. Механизм люминесценции комплексов лантаноидов включает три стадии: 1) поглощение энергии возбуждения хромофором в составе органического лиганда (переход $S_0 \rightarrow S_1$); 2) переход органического лиганда в возбужденное триплетное состояние в результате интеркомбинационной конверсии (переход $S_1 \rightarrow T_1$); 3) передача энергии возбуждения с уровня T_1 лиганда на резонансный уровень лантаноида. Таким образом, очень важным для молекулярного дизайна высокоэффективных люминофоров на основе комплексов лантаноидов является взаимное расположение резонансного уровня конкретного иона лантаноида и триплетного уровня органического лиганда.

Высокая интенсивность люминесценции наблюдается для комплексов:

- ароматических карбоновых кислот с европием(III) и тербием(III) в видимой области (значительно меньше для диспрозия(III) и самария(III));
- 8-оксихинолина и его производных (замещенных в 5-м положении) с эрбием в инфракрасной области;
- порфиринов и фталоцианинов с эрбием(III), иттербием(III) и неодимом(III).

Так как вода в составе комплексного соединения является эффективным тушителем люминесценции, то целесообразным является синтез безводных комплексов. Это можно осуществить тремя способами:

- синтезировать смешаннолигандные безводные комплексы с фенантролином, бипиридиллом и пр. нейтральными лигандами;
- обезвоживать гидраты комплексов (что иногда ведет к разрушению соединений);
- синтезировать комплексные соединения в неводных растворителях (в том числе электрохимическим методом).

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНАМИ

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

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

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

^б*ИХФ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 7*

Одним из важнейших свойств металлопорфиринов является способность образовывать комплексы с молекулами ряда газообразных (NO, CO, O₂, NH₃ и др.) и летучих органических веществ (ЛОВ) за счет координации центральным ионом металла в порфириновом макроцикле. Это свойство находит применение в оптических и электрохимических сенсорных системах [1], а также в сенсорах типа кварцевых микровесов [2]. Модификация порфиринами газочувствительных слоев полупроводниковых металлооксидных сенсоров на основе ZnO и SnO₂ приводит к понижению температурного порога чувствительности и повышению избирательности сенсорного отклика на введение ЛОВ в воздушную среду.

В данной работе осуществлена модификация поверхности полупроводниковых тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂ порфиринами (5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (ТФП), 5,10,15,20-тетра-(*n*-метоксифенил)порфирином (ТМФП)) и их палладиевыми комплексами, и изучено влияние такой модификации на чувствительность и избирательность сенсоров к летучим органическим веществам – этиловому спирту, бензолу и ацетону.

Сенсорные характеристики образцов определяли по изменению их проводимости при 200 °С. Было обнаружено, что модификация газочувствительных слоев сенсоров на основе SnO₂ палладиевыми комплексами ТФП и ТМФП понижает на ~100К температурный порог чувствительности. Кроме того, в результате модификации палладиевыми комплексами порфиринов чувствительность сенсоров к этиловому спирту при его малых (до 15 м.д.) концентрациях повышается на 20-30%, а чувствительность сенсоров к ацетону увеличивается в 2-2.5 раза. Более всего этот эффект выражен для сенсоров, модифицированных PdТМФП. Методом атомно-силовой микроскопии определен рельеф поверхности сенсоров при напылении порфиринов и их палладиевых комплексов.

-
1. Dunbar A.D.F., Brittle S., Richardson T.H., Hutchinson J., Hunter C.A. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114, № 36. – P. 11697–11702.
 2. Di Natalea C. et al. // Biosens. Bioelectron. – 2003. – Vol. 18, № 10. – P. 1209–1218.

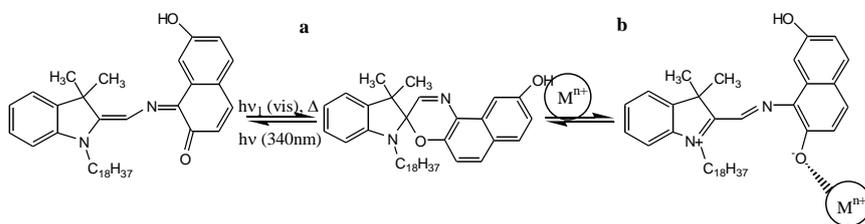
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СПИРОИНДОЛИНО-НАФТОКСАЗИНОВ С КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА.

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

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

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

Создание компактных организованных молекулярно-механических, информационных и сенсорных систем является в настоящее время одной из главных задач супрамолекулярной химии. Такие системы могут быть использованы при разработке молекулярных компьютеров, наноразмерных механизмов, а так же миниатюрных сенсоров для анализа состава различных сред. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спиронафтоксазины (СНО), привлекающие пристальное внимание исследователей благодаря сочетанию в одной молекуле фоточувствительности со способностью к молекулярному распознаванию. В связи с этим целью данной работы являлось изучение фотохромных и комплексообразующих свойств пленок СНО на границе раздела воздух/вода методами оптической спектрофотометрии, а так же методом монослоев Ленгмюра. Установлено, что при облучении монослоя спиро[индолино-2,3'-[3h]нафто[2,1-b]-[1,4]оксазина (SINO-18) светом с длиной волны 340 нм форма и характер изотерм, а так же спектры отражения меняются, что



свидетельствует о переходе SINO-18 из закрытой спироформы в открытую мероцианиновую форму, характерную

для СНО (а). Известно, что при взаимодействии СНО с катионами некоторых металлов происходит изменение оптических характеристик растворов СНО, связанное с разрывом связи С-О и образованием комплекса (b). В связи с этим было изучено взаимодействие SINO-18 с катионами различных металлов в растворе ацетонитрила. Выявлено образование устойчивых комплексов SINO-18 с катионами Hg²⁺, Pb²⁺, Al³⁺ и Cu²⁺. При исследовании комплексообразования СНО с металлами методами монослоев Ленгмюра и оптоволоконной спектрофотометрии установлено, что характер и форма изотерм сжатия SINO-18 на поверхности водных субфаз, содержащих ртуть, свинец, алюминий и медь, меняются, а в спектрах поглощения появляется полоса, свидетельствующая об образовании комплексов. Полученные результаты показывают принципиальную возможность использования монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт СНО для качественного и количественного определения катионов тяжелых металлов.

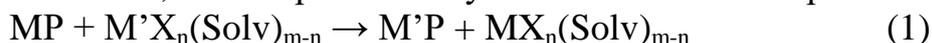
МЕТАЛЛООБМЕН В КОМПЛЕКСАХ ПОРФИРИНОВ: ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н.В. Лазарева, О.В. Шухто, Д.Б. Березин

*Научно-исследовательский институт макрогетероциклов
Ивановского государственного химико-технологического университета,
Иваново-153000, пр. Энгельса, 7; e-mail: berezin@isuct.ru*

Реакции замены иона металла, протекающие в макроциклических комплексах, обладающих сравнительно высокой термодинамической устойчивостью, относятся к необычным координационным взаимодействиям, которые реализуются с участием сразу нескольких реакционных центров.

При исследовании влияния различных факторов на реакцию металлообмена (МО, 1) в лабильных металлопорфиринах (MP, M = Cd, Hg, Pb) было установлено, что скорости МО увеличиваются по мере снижения



координирующей способности уходящего иона металла (M), аниона X и растворителя (Solv), а также с ростом сродства входящего металла (M') к азотсодержащим лигандам. Еще одним условием высокой реакционной способности комплексов в ходе (1) является полярность среды. Константы скорости металлообмена в случае лабильных MP обычно на порядки превышают скорости комплексообразования (2), сопровождающиеся



удалением NH-протонов из координационного центра макроцикла, что может быть использовано в катализе реакции (2).

Нами изучена кинетика реакции (2) в присутствии добавок Cd(OAc)₂, катализирующих образование комплекса CuP в системе H₂P/Cd(OAc)₂/Cu(OAc)₂/DMF. В зависимости от природы макроциклического лиганда (H₂TTPP, H₂TBP, H₂TBTPP, H₂[t-Bu]₄Pc) скорости комплексообразования при добавлении Cd(OAc)₂ в концентрациях, сопоставимых с C_{M'X_n}, могут возрастать от нескольких раз до десятков и сотен раз. Каталитическое действие добавок Cd(OAc)₂ на реакцию (2) было использовано нами в синтезе MP, образующихся в жестких условиях и с низкими выходами. Так, положительный эффект был выявлен при образовании комплексов лантанидов. Например, если по реакции (2) комплекс (AcO)YbTPP образуется с выходом около 20% только в имидазоле при 230°C, а в кипящем DMF (153°C) в аналогичных условиях не образуется в течение 8 часов, то по реакции МО при соотношении CdP/Gd(OAc)₃ = 1÷10 - уже через 90 минут.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА И ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ (II), С АКСИАЛЬНО КООРДИНИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПИРАЗИНА

А.С. Ларюшкин, Т.В. Кривенко, Ю.Г. Горбунова, А.Д. Гришина,
Ю.Ю. Енакиева, В.В. Савельев, А.В. Ванников, А.Ю. Цивадзе.

ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., 31

В работе изучены фотоэлектрические и фоторефрактивные характеристики композитов из ПВК, содержащих различное количество комплекса $(R_4Pc)Ru(pyz)_2$. Измерения проведены при действии лазера, излучающего длину волны 1064 нм. В этой области молекулярные комплексы не имеют оптического поглощения, за оптическое поглощение, фотоэлектрическую и фоторефрактивную чувствительность ответственны супрамолекулярные ансамбли, которые формировали трехкратным повторением цикла: нагревание до 94°C – медленное охлаждение до комнатной температуры.

Установлено, что квантовая эффективность образования подвижных носителей заряда, оцененная по фототоку, аппроксимируется уравнением Онзагера с квантовым выходом образования термализованных электрон дырочных пар $\phi_0 = 0.35$ и расстоянием разделения 9.8 \AA независимо от содержания $(R_4Pc)Ru(pyz)_2$ (рис.1).

Измеренная колоколообразная форма кинетической кривой усиления информационного лазерного луча (рис.2) дает основание предполагать, что фоторефрактивные характеристики занижены из-за снижения поля E_0 внутри слоя в результате накопления объемного заряда в приэлектродном пространстве. Оцененный по максимуму колоколообразной кривой коэффициент двулучевого усиления увеличивается пропорционально содержанию $(R_4Pc)Ru(pyz)_2$ и при 7 мас. % составляет $\Gamma = 62 \text{ см}^{-1}$.

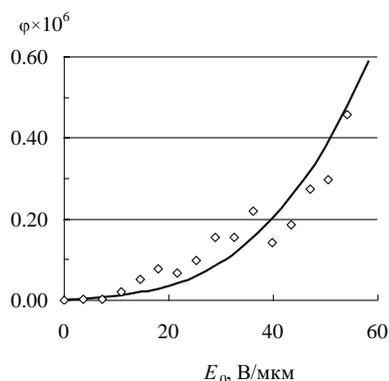


Рис.1. Зависимость квантовой эффективности образования подвижных носителей заряда ϕ от приложенного поля E_0

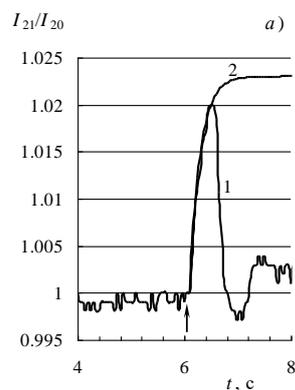


Рис.2. Кинетические кривые двулучевого усиления при приложенном электрическом поле $E_0 = 135 \text{ В/см}$.

ПРИМЕНЕНИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

А.В. Лизунов,¹ А.А. Семенов¹, А.В. Хорошилов², А.С. Аникин²

¹ *ОАО "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара"*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Метод химического изотопного обмена – наиболее эффективный метод разделения изотопов, основанный на равновесных эффектах в двухфазных системах. Химический изотопный обмен в системах “газ – жидкость” успешно применяется для разделения изотопов легких химических элементов.

Практически с момента открытия в 1967 г. нового класса макроциклических соединений, – краун-эфиров, становится известной их способность к комплексообразованию с катионами практически всех элементов периодической системы, включая щелочные металлы, что позволяет использовать комплексные соединения на их основе для разделения изотопов в системах “жидкость-жидкость”. В литературе представлены многочисленные данные о разделении изотопов в таких системах с участием краун-эфиров и макробициклических диаминополиэфиров – криптандов для следующих элементов: H, Li, Na, K, Ca, Ce и др.

Общие закономерности комплексообразования и изотопных эффектов в исследованных системах следующие: константы устойчивости образуемых макроциклическими соединениями комплексов с катионами определяются отношением размеров внутренней полости макроциклического соединения и диаметра катиона – максимум устойчивости наблюдается при близких значениях этих размеров, при этом, как правило, наблюдаются и наибольшие изотопные эффекты. При одинаковом числе взаимодействующих с катионом донорных атомов макроциклического соединения, константа стабильности и изотопные эффекты зависят от наличия и природы заместителей в боковой цепи лиганда. Помимо строения макроциклического соединения, изотопные эффекты существенно зависят от условий проведения процесса обмена: концентрации соли элемента, изотопы которого разделяются, входящего в состав соли противоиона; природы растворителей и концентрации обмениваемых соединений в водной и органической фазах.

Сопоставление изотопных эффектов при разделении различных элементов в системах на основе макроциклических соединений с аналогичными значениями для других химобменных систем указывает на перспективность использования макроциклических соединений для разделения изотопов ряда элементов (H, Li, Na и др.).

ПРИНЦИПЫ КОНТРОЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ d^0 - И d^{10} -МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ*

А.В. Лобанов

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

Комплексы фталоцианинов с d^0 - и d^{10} -элементами (MPC, где M = Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb) обладают редкими долгоживущими (0.1-2 мс) триплетными возбужденными состояниями и поглощением в области прозрачности биотканей. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО MPC, как показывают квантовохимические расчеты, локализованы исключительно на макрогетероциклическом лиганде и не затрагивают центральный ион металла, что делает невозможным обменное взаимодействие d -электронов металла и электронов фоточувствительного лиганда и дезактивацию возбужденных состояний. Из этого следует, что: 1) MPC термодинамически фотоустойчивы, поскольку поглощение света вызывает только переходы чисто электронной природы, но не диссоциативные внутримолекулярные переносы заряда лиганд-металл; 2) MPC обладают высокой реакционной способностью при фотовозбуждении, но инертны в отсутствие освещения, что делает свет фактором индуцирования химической активности; 3) для d^0 - и d^{10} -металлокомплексов характерно образование долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом; 4) энергетические параметры в спектральных свойствах (ширина энергетической щели НСМО-ВЗМО) будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием лиганда, но не металла, что позволяет различать эти взаимодействия; 5) межмолекулярная ассоциация MPC, затрагивающая π -системы макроцикла, будет существенно влиять на фотофизические свойства MPC.

Выявлена зависимость фотостабильности и зависящей от агрегации фотоактивности MPC от наличия экстралигандов в металлокомплексах в условиях образования высокорекреационного $^1\text{O}_2$. В докладе рассмотрены традиционные и новые приложения фотоактивности и люминесцентных свойств фталоцианинов и их ассоциатов.

*Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, грантом РФФИ № 12-03-01081-а, программой Президиума РАН № 28, проектом МНТЦ № 3910 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

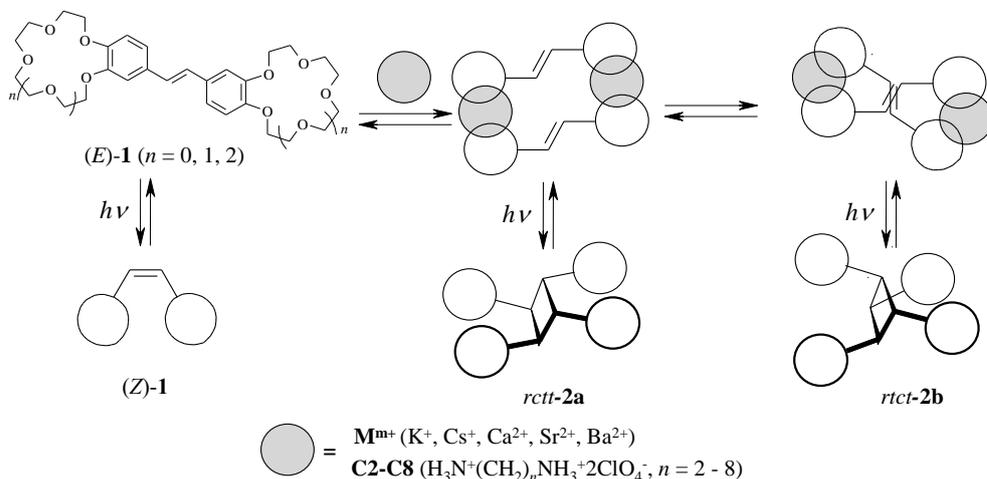
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В БИССЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ БИСКРАУНСТИЛЬБЕНОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И АЛКАНДИАММОНИЯ

Н.А. Лобова¹, А.И. Ведерников¹, Л.Г. Кузьмина², М.В. Алфимов¹,
С.П. Громов¹

¹ Центр фотохимии РАН, Москва, Россия, lobova@photonics.ru

² ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Бискраунсодержащие стильбены **1** ($n = 0 - 2$) - относительно простые и перспективные фоточувствительные ионофоры, образующие с катионами металлов и ионами алкандиаммония устойчивые комплексы стехиометрии 2 : 2, в которых этиленовые фрагменты стильбенов сближены. Облучение таких комплексов УФ-светом приводит к осуществлению эффективной и селективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана **2a,b**.



Состав и соотношение компонентов фотолизатов зависят от размера краун-эфирного фрагмента в **1**, размера катиона металла и длины диаммонийного иона.

Таблица 1. Состав фотопродуктов после облучения смеси состава 1 : 1 бискраунстильбена и соли в MeCN (из данных ЯМР ¹H).

n	Катион	Соотношение фотопродуктов / мольные%				Другие
0	Ba ²⁺	0	0	66	27	7
1	Ba ²⁺	0	0	74	26	0
1	C3	6	77	5	0	12
2	Ba ²⁺	12	74	3	0	11
2	C3	0	13	84	3	0

Направленная фототрансформация бискраунстильбенов может быть использована при создании систем оптической записи информации и новых типов фотопереключаемых молекулярных устройств.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук.

РОТАКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ

А.Г. Мартынов,^{а,б)} Ю.Г. Горбунова,^{а,б)} Ж.-П. Соваж,^{в)} А.Ю. Цивадзе^{а,б)}

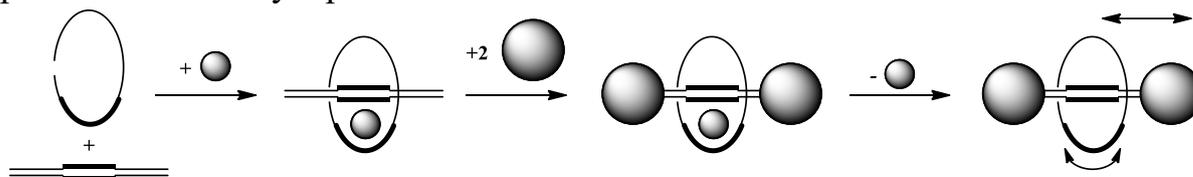
а) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,*

б) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,*

в) *Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, Strasbourg, France,*

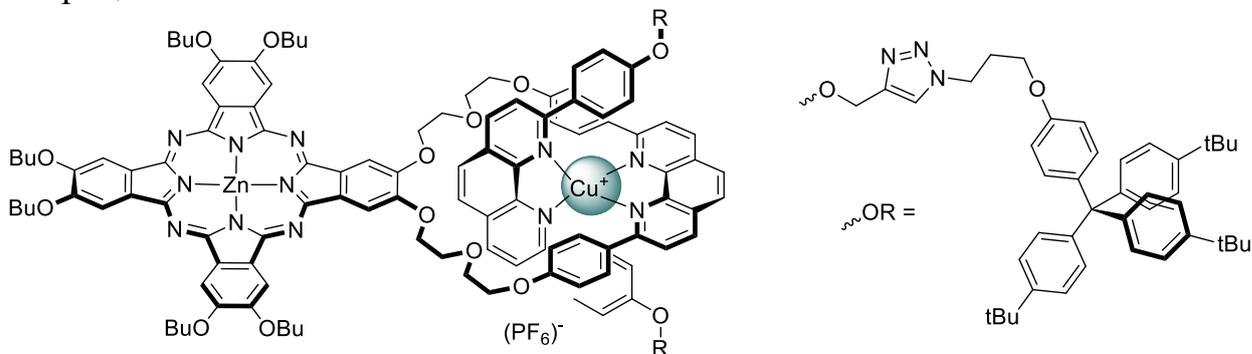
Martynov.Alexandre@gmail.com

Ротаксаны – класс молекулярных ансамблей, представляющих собой линейные молекулы-«оси», продетые сквозь макроциклические соединения. Для направленного синтеза ротаксанов используют стратегии темплатного синтеза, причем в качестве темплата могут выступать катионы переходных металлов или аммония, анионы, полиароматические фрагменты, и т.д. Введение на концы «осей» объемных групп (стопперов) делает невозможной диссоциацию ротаксана на отдельные компоненты, однако эти компоненты могут совершать перемещения относительно друг друга. Благодаря этому, ротаксаны, содержащие функциональные группы, изучаются в качестве прототипов молекулярных машин.



В качестве фото- и редокс-активных групп в составе ротаксанов часто выступают тетрапиррольные соединения – порфирины и, реже, фталоцианины.

В докладе будет представлен обзор современных литературных данных о синтезе и исследовании физико-химических свойств ротаксанов, содержащих в своем составе порфирины. Также, будут представлены достижения авторов доклада в области синтеза ротаксанов на основе фталоцианинов, функционализированных фенантролин-содержащими макроциклическими заместителями.



НОВЫЕ ТАУТОМЕРНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ: КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ 9,10-АНТРАХИНОН-9-ИМИНЫ

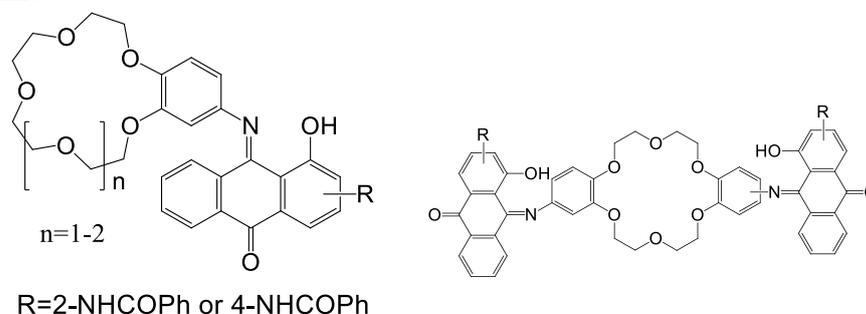
Т.П. Мартьянов¹, Л.С. Клименко², Е.Н. Ушаков¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

Оптические молекулярные сенсоры на основе хромогенных краун-соединений, принцип действия которых основан на смещении таутомерного равновесия в результате взаимодействия катиона металла с гетероатомами макроцикла, в литературе представлены лишь несколькими примерами.

В данной работе фотохимическим путем с высокими выходами был получен ряд краунсодержащих производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имина при совместном облучении аминобензо- и диаминодибензокраун-эфиров с фотохромными 1-арилокси-2- и 4-бензоиламино-9,10-антрахинонами.



Методом спектрофотометрического титрования установлено, что синтезированные соединения в ацетонитрильных растворах связывают катионы щелочных и щелочноземельных металлов преимущественно по краун-эфирному фрагменту. Комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы длинноволновой полосы поглощения (ДПП). Основной причиной изменения формы ДПП является смещение таутомерного равновесия «имин-енамин» в сторону иминоформы. Отличительной особенностью координации с катионами магния является дитопная модель комплексообразования. Строение комплексов с катионами магния изучено путем квантово-химического расчета методом функционала плотности.

Таким образом, показано, что краунсодержащие 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имины имеют два разных центра связывания катионов. Получены количественные данные по эффективности и селективности комплексообразования. Оценено влияние типа хромофорной системы и взаимного пространственного расположения хромофорных фрагментов на эффективность комплексообразования. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых хемосенсоров на основе доступных иминопроводных антрахинона.

ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА. ВОЗМОЖНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН 119334 Москва ул. Косыгина 4

АСМ метод был использован нами в аналитических целях для исследования возможности образования супрамолекулярных структур на основе гетеролигандных комплексов никеля и железа с участием межмолекулярных Н-связей. Межмолекулярные водородные связи, по-видимому, являются одним из факторов, ответственных за стабильность реального катализатора - гетеролигандного комплекса никеля (железа) $M_x(acac)_y(AcO)_z(L_2)_n(H_2O)_m$ ($M=Ni(II), Fe(II)$) в ходе окисления алкиларенов (этилбензола, кумола) молекулярным кислородом в гидропероксиды (промежуточные продукты в крупномасштабном производстве важнейших мономеров) в присутствии каталитических систем $\{M(acac)_n + L^2\}$ (L^2 - моно- и полидентатные лиганды, включая краун-эфир).

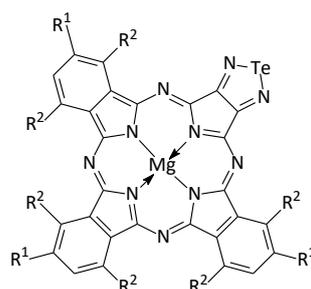
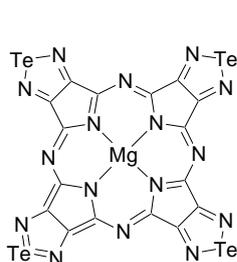
Недавно открытые Аци-редуктон Диоксигеназы ARDs, $Ni^{II}(Fe^{II})ARD$, представляют собой ферменты, участвующие в метиониновом цикле, который регулирует аспекты клеточного цикла. Их белки формируют два фермента $Ni^{II}(Fe^{II})ARD$ с различными структурами и активностями. Здесь впервые мы показываем различную структурную самоорганизацию комплексов никеля и железа $Ni^{II}_2(AcO)_3(acac)MP \cdot 2H_2O$ ($MP=N$ -метилпирролидон-2), $Fe^{III}_x(acac)_y 18C6_m(H_2O)_n$ ($18C6=18$ -краун-6), являющихся моделями ARD или Dke1 диоксигеназ, в водной среде. Полученные нами данные могут быть полезны в трактовке биологических эффектов в действии $Ni^{II}(Fe^{II})ARD$ ферментов. Преобразование мономерных в многомерные формы может быть одним из способов регулирования $Ni^{II}(Fe^{II})ARD$ активности. Ассоциация катализатора с помощью межмолекулярных Н-связей в различные макроструктуры может быть одной из причин различного функционирования Ni^{II} (или Fe^{II}) Аци-редуктон диоксигеназ. Оксид углерода, CO, являющийся представителем нового класса газотрансмиттеров, образуется при оксигенировании аци-редуктона под действием молекулярного кислорода, катализируемом ферментом $Ni^{II}-ARD$. В результате деятельности фермента $Fe^{II}-ARD$ образуется метионин.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРФИРАЗИНОВ С АННЕЛИРОВАННЫМИ ТЕЛЛУРОДИАЗОЛЬНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

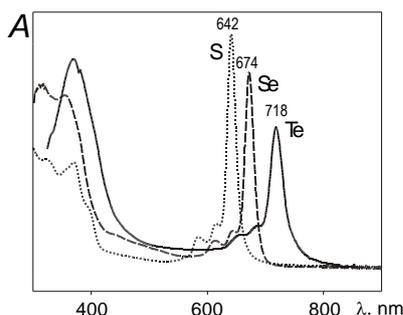
Михайлов М. С., Стужин П. А.

ИГХТУ, Иваново, Россия, kox120@isuct.ru

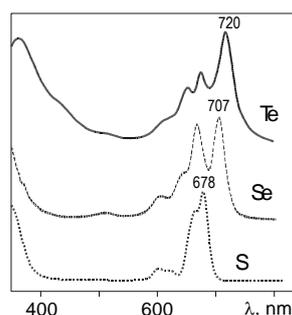
Гетероциклические аналоги фталоцианина, содержащие вместо бензольных колец пятичленные 1,2,5-тиа/селенодiazольные фрагменты активно исследуются в качестве новых перспективных материалов [1]. Нами впервые получены соответствующие теллуровые аналоги - симметричный тетракис(теллуродиазоло)порфиразинат магния $[(\text{TeN}_2)_4\text{PAMg}]$ (1), а также низкосимметричные моноаннелированные комплексы (2) $[(\text{TeN}_2)(\text{tBuVz})_3\text{PAMg}]$ и $[(\text{TeN}_2)(\text{AmOVz})_3\text{PAMg}]$ [2]. Изучение теллуродиазольных производных в растворах сильно осложняется их повышенной склонностью к межмолекулярной ассоциации, вероятно за счет взаимодействий N...Te. Установлено, что длинноволновая Q-полоса в ЭСП смещается батохромно в ряду $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$. Так же были проведены электрохимические исследования и исследования проводимости данных комплексов.



а) $\text{R}^1 - \text{tBu}$,
 $\text{R}^2 - \text{H}$
б) $\text{R}^1 - \text{H}$,
 $\text{R}^2 - \text{OAm}$



ЭСП для симметричных комплексов халькогенодиазолопорфиразинов с магнием



ЭСП для низкосимметричных комплексов халькогенодиазолопорфиразинов с магнием, где $\text{R}^1 - \text{tBu}$, $\text{R}^2 - \text{H}$

Donzello, M. P.; Ercolani, C.; Stuzhin, P. A. Novel Families of Phthalocyanine-like Macrocycles - Porphyrazines with Annulated Strongly Electron-withdrawing 1,2,5-Thia/selenodiazole Rings. *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 1530-1561.

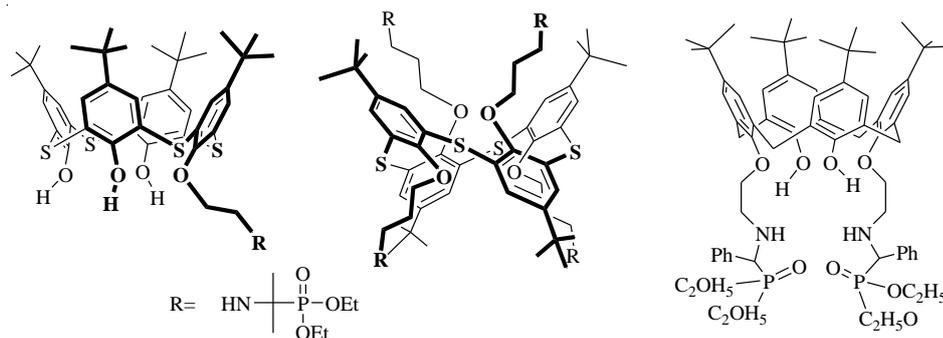
НОВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ТРАНСМЕМБРАННЫЕ ПЕРЕНОСЧИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-ТРЕТ-БУТИЛ(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Мостовая О.А., Агафонова М.Н., Шибаета К.С., Кальченко В.И., Стойков И.И., Антипин И.С., Коновалов А.И.

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

В настоящее время внимание многих исследователей сосредоточено на получении соединений, обладающих практически полезными свойствами. Одними из наиболее перспективных в данном плане веществ являются α -аминофосфонаты, среди которых найдены комплексообразователи, экстрагенты, лекарственные препараты.

Взаимодействием аминированных производных *n*-трет-бутил(тиа)каликс[4]аренов с диэтилфосфитом и карбонильными соединениями были получены новые фосфорсодержащие макроциклы в конформациях конус и 1,3-альтернат, содержащие различное количество аминофосфонатных фрагментов по нижнему ободу. Состав и структура синтезированных соединений подтверждены комплексом физических методов исследования: ЯМР-, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным, а также элементным анализом. Полученные α -аминофосфонаты способны к селективному и эффективному связыванию некоторых биологически важных органических кислот, что было установлено методами УФ-спектроскопии и мембранной экстракции. Селективность рецепторов подтверждена методом ВЭЖХ.



ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНИДОВ КИСЛОТНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Наинг Мин Тун¹, А.М. Сафиулина^{1,2}, И.И. Бывшева², Е.И. Горюнов³,
И.Б. Горюнова³, А.Г. Матвеева³, Э.Е. Нифантьев³

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

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

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В работе был исследован гомологический ряд C₆-фосфиновых кислот в качестве экстрагентов лантанидов из азотнокислых сред, а также проведено сравнение с диалкилфосфорной – [бис(2-этилгексил)фосфорной кислотой – ДЭГФК] кислотой.

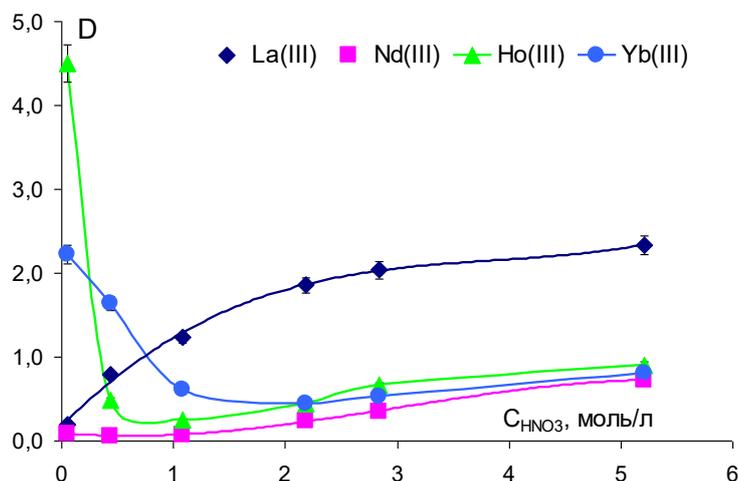


Рис.1 Экстракция лантанидов 0,01 моль/л раствором Ph₂POOH в хлороформе из азотнокислых сред.

Показано, что дифенилфосфиновая кислота (**I**) (см Рис. 1) обладает лучшей экстракционной способностью по отношению к лантанидам по сравнению как с *цикло*- и *n*-алкилфосфиновыми гомологами, так и с ДЭГФК.

При экстракции кислотой (**I**) Ho(III) и Yb(III) в области низких концентраций HNO₃ экстрагируются значительно лучше чем La(III) и Nd(III). С ростом концентрации азотной кислоты экстракционная способность к тяжелым лантанидам падает, а к легким, напротив, возрастает.

Дициклогексилфосфиновая кислота и ди-*n*-гексилфосфиновая кислота проявляют одинаковые экстракционные характеристики по отношению ко всем исследованным лантанидам.

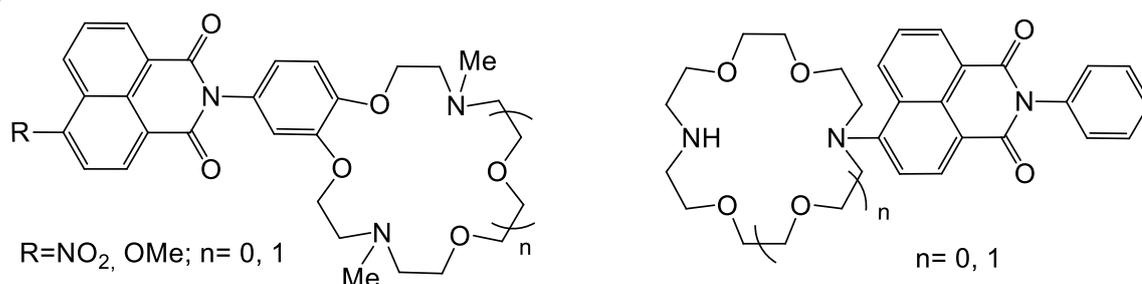
ДИАЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ НАФТАЛИМИДЫ. СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Ощепков А.С.¹, Ощепков М.С.², Панченко П.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, Москва, Россия

В настоящее время внимание исследователей, в области супрамолекулярной химии, сконцентрировано на разработке сигнальных элементов для детектирования молекул и ионов в растворах. Одна из наиболее привлекательных областей исследования заключается в разработке оптических молекулярных устройств, сочетающих сигнальный хромофорный фрагмент и рецепторные группы. Данные устройства находят применение в различных областях, таких как медицина, биохимия, аналитическая химия и т.д.



Представленная работа посвящена введению в состав замещенных нафталимидов фрагментов азакраун-эфиров. Данная серия позволила выявить влияние положения азакраун-эфира в молекуле флуорофора на проявляемый оптический отклик при комплексообразовании. Также были проведены квантово-химические расчеты ВЗМО-НСМО орбиталей молекулы для подтверждения наблюдаемых оптических явлений.

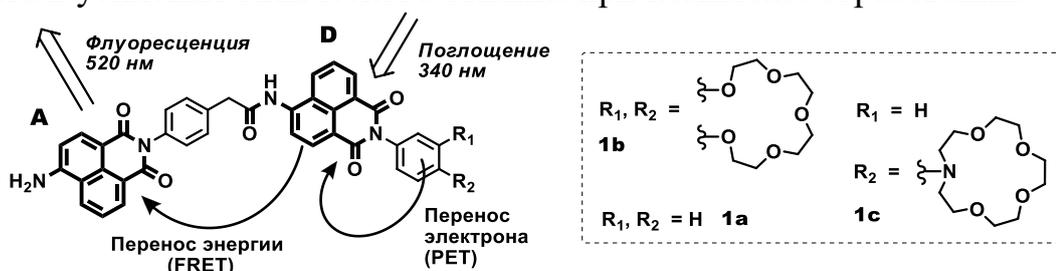
Все синтезированные соединения охарактеризованы с использованием совокупности физико-химических методов анализа. При исследовании полученных соединений использовались различные теоретические и экспериментальные (оптические, ЯМР) методы.

СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ БИС(ХРОМОФОРНЫХ) СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-НАФТАЛИМИДА

П. А. Панченко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, 119991, Вавилова 28, Москва, Россия*

Безызлучательный резонансный перенос энергии поглощенного света (FRET, Förster Resonance Energy Transfer) между двумя хромофорами является наряду с фотоиндуцированным переносом электрона одним из наиболее важных фотофизических процессов, используемых при создании оптических молекулярных устройств. Использование FRET-процесса для создания флуоресцентных сенсоров видится перспективным, поскольку предоставляет возможность ратиометрического определения концентрации аналита и усиления оптического отклика при комплексообразовании.



Производные 1,8-нафталимида обладают интенсивным поглощением и флуоресценцией в видимой области спектра и достаточно часто выступают в роли сигнальных элементов при создании оптических устройств сенсорного типа. В настоящей работе в качестве флуоресцентных сенсоров на катионы предложены краунсодержащие бис(хромофорные) производные **1b,c**, включающие два ковалентно связанных остатка нафталимида. Сочетание в одной молекуле двух структурно близких нафталиimidных хромофоров создает условия для эффективного резонансного переноса энергии, при котором поглощение света с $\lambda = 340$ нм донорным фрагментом (D) приводит к флуоресценции 4-аминонафталиimidной (A) группировки с максимумом в области 520 нм. В то же время, наличие в структуре бис(нафталиimidных) производных краун-эфирных заместителей, способных за счет переноса электрона (PET, Photoinduced Electron Transfer) вызывать дезактивацию флуорофора-донора, позволяет использовать комплексообразование с катионами металлов для переключения FRET-процесса между “ON” и “OFF” состояниями. Для изучения фотофизических свойств представленных соединений и их комплексов с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и H^+ использовалась стационарная и разрешенная во времени оптическая спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ПОРФИРИНОВ

Райтман О.А.

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

Создание компактных организованных молекулярно-механических, информационных и сенсорных систем в настоящее время является одной из главных задач супрамолекулярной химии. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке вычислительной техники и механизмов на молекулярном уровне, химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также моделей биологических объектов, в которых осуществляются процессы распознавания и мембранного транспорта. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы).

Одним из новых методов для изучения поведения супрамолекулярных систем является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время. Возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие 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 биоэлектродокаталитических свойств энзиматических электродов и создания новых оптических биосенсоров на их основе. Кроме того, одним из перспективных, но еще не достаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров.

Рассматриваются возможности применения метода поверхностного плазмонного резонанса для изучения оптических, электрохимических и других физико-химических свойств производных фталоцианинов, порфиринов и других макроциклических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ОХНМ

ПОЛИСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК

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

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

Интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), самоорганизованные адслои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных органических поверхностей. Неослабевающий интерес к методу монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт обусловлен возможностью сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. К недостаткам многих таких систем из низкомолекулярных соединений можно отнести низкую устойчивость к механическим, термическим и химическим воздействиям. Кроме того, при модифицировании твердых подложек пленками ЛБ часто возникают сложности, связанные с образованием островковых структур, переворотом молекул ЛБ-слоя в результате гидрофильно-гидрофобных взаимодействий, низким коэффициентом переноса и т.п. Так, например, несмотря на интенсивные исследования новых полифункциональных материалов на основе азамacroциклических и тетрапиррольных соединений до настоящего времени не решена задача переноса и закрепления таких молекул на поверхности стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. Одним из способов решения данной проблемы является модифицирование, т.е. подготовка поверхности к переносу различных функциональных соединений. В связи с этим целью данной работы являлось модифицирование поверхности стеклянных и кварцевых подложек и изучение переноса традиционных жирных кислот и новых полифункциональных соединений на такие модифицированные поверхности. Результатом выполнения работы стало оптимизирование условий модификации стеклянных поверхностей γ -аминопропилтриэтоксисиланом, разработка и оптимизация методики функционализации стеклянных подложек фосфонатно-цирконатными бислоями. Изучено влияние аппретирования поверхности на перенос стеариновой кислоты с поверхности жидкой субфазы. Впервые осуществлена иммобилизация алкилфосфонового производного антрахинона на поверхности стекла. Разработаны методики модификации стекол этим соединением адсорбцией из раствора и методом ЛБ. Показано что сочетание послойной сборки функциональных слоев на поверхности с методом ЛБ позволяет получать плотноупакованные, однородные, наноразмерные пленки, с заданными составом и свойствами на поверхности твердых подложек.

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ

Н.А. Севастьянова¹, В.Е. Баулин^{1,2}, А.Ю. Цивадзе¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Комплексы металлов с порфиринами, содержащими дополнительные координирующие фрагменты представляют большой интерес не только для фундаментальных исследований, но и при разработке оптических сенсоров, органических проводников, трансформаторов и многих др. Поскольку фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью, фосфорилсодержащие порфирины представляют значительный интерес. Настоящая работа посвящена получению и исследованию комплексов переходных металлов на основе нового фосфорилированного порфирина (Р), синтез которого представлен на

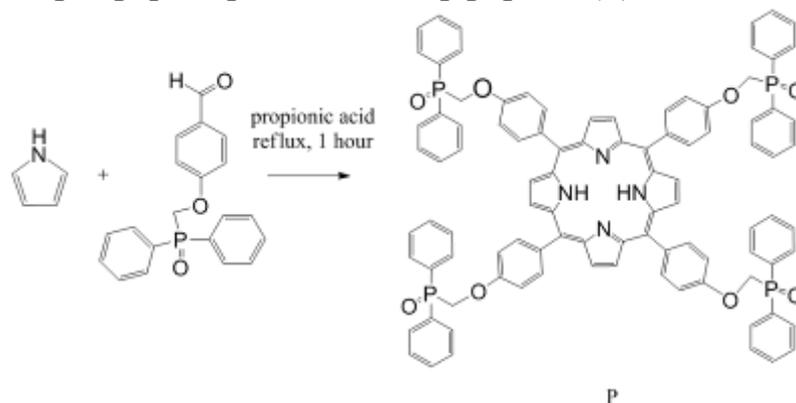


Схема 1

схеме 1. заимодейст-вием Р с ялями переходных металлов впервые олучены, выделены и каракте-ризованы мплексы с солями n^{2+} , Cu^{2+} и i^{2+} (Табл.1), которые оыли охарактеризованы на основании данных

элементного анализа, методов ИК, ЯМР 1H , ^{31}P , ЭСП-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Таблица 1.- Условия синтеза полученных металлокомплексов.

Продукт	Источник	Растворитель	Время	Т, °С	Выход
ZnP	ZnCl ₂ (бвд)	ДМФА (бвд)	1 час	25	90%
CoP	Co(oAc) ₂ (бвд)			153	67%
NiP	Ni(oAc) ₂ ·4H ₂ O			153	89%

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

УПРАВЛЯЕМЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕЖДУ АГРЕГАЦИОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Силантьева Д.А.^а, Селектор С.Л.^а, Batat P.^б, Jonusauskas G.^б, Арсланов В.В.^а

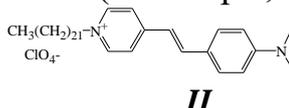
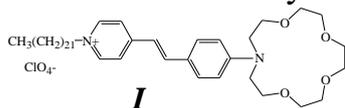
^аИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, pcss_lab@mail.ru

^бChemical department, Koc University, Istanbul, Turkey

^сLaboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, France

Исследование особенностей поведения высокоорганизованных планарных систем на основе функционализированных красителей, обладающих уникальными физико-химическими свойствами - одно из наиболее перспективных направлений развития современной супрамолекулярной химии.

В работе проведены *in situ* исследования оптических свойств монослоев Ленгмюра дифильного краун-замещенного гемицианинового красителя (**I**) и его диметиламино-замещенного аналога (**II**). Такие измерения позволяют зарегистрировать переходы между мономерным и агрегированными состояниями молекул в монослое (эксимеры, H- и J-агрегаты).



При сжатии монослоев обоих исследуемых соединений на деионизированной воде наблюдается образование H-агрегатов, приводящее к тушению флуоресценции монослоя.

Использование в качестве субфазы растворов перхлоратов металлов ингибирует такую агрегацию. Обнаружено, что присутствие в субфазе катионов K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} приводит к обратимому образованию эксимеров в монослоях обоих красителей. О структурной реорганизации монослоя также свидетельствует и изменение формы изотерм сжатия. Установлено, что необходимая для эффективного формирования эксимеров концентрация катионов в субфазе зависит от заряда катиона, его радиуса и константы связывания с ионофорным фрагментом молекулы и возрастает при переходе от хромоинофора (**I**) к его некраунированному аналогу. Полученные результаты указывают на то, что образование комплексов металлов с краун-эфирными группами красителя не является обязательным условием образования эксимеров в рассматриваемых системах. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии доказано, что катионы, инициирующие формирование эксимеров в монослое, не входят в состав пленок Ленгмюра-Блоджетт, полученных путем переноса таких монослоев на твердые подложки. По-видимому, слабые взаимодействия катионов с электроно-донорными фрагментами молекул хромофора приводят к такому взаимному расположению последних, которое обеспечивает возможность передачи энергии возбуждения от одной молекулы флуоресцирующего димера к другой. Изменение структуры ПЛБ при образовании эксимеров подтверждено флуоресцентной микроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 11-03-12124-офи-м и Программы Президиума РАН П8(5).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Соколов М.Е., Войциховская С.А.

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

В последнее время отмечается постоянно растущий интерес исследователей к композитным полимерным материалам, содержащим наночастицы различных металлов. Интерес к таким композитным материалам вызван возможностью объединения уникальных свойств металлов (люминесценция, магнитные свойства, электропроводность и др.) с технологичностью (пластичность, эластичность, оптическая прозрачность, устойчивость к агрессивным средам и др.) и дешевизной полимеров, что позволяет использовать их в зависимости от типа и формы металла в различных отраслях промышленности: (оптической, в электронике, легкой промышленности, а также медицине, биотехнологии и др.). Перспективными в качестве объектов исследования являются полимерные материалы, содержащие наночастицы d-металлов (Co, Ni, Fe), и их соединения. Известно, что наночастицы Co, Ni, Fe размером до 10 нм обладают высокими магнитными свойствами. Эти материалы могут использоваться в системах магнитной записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров.

Методом ферромагнитного резонанса нами были изучены закономерности изменения эффективной намагниченности серий пленочных полимерных материалов на основе сополимеров акриловой кислоты и этилметакрилата (соотношение сомономеров 1:10 и 1:100), содержащие наночастицы кобальта со средним размером 5-9 нм. Анализ спектров ФМР тонкопленочных образцов показал, что с изменением угла подмагничивания α от 0° до 90° относительно плоскости образца значение резонансного поля возрастает. При этом максимальное значение величины резонансного поля достигается при $\alpha=90^\circ$, а минимальное – при $\alpha=0^\circ$. Это свидетельствует о наличии в тонкопленочном образце магнитной анизотропии.

Эффективная намагниченность образцов зависит от концентрации вводимого при синтезе кобальта, концентрации наночастиц в полимерной матрице, среднего размера наночастиц, от количества карбоксильных групп в цепи полимера. Увеличение эффективной намагниченности в образцах с ростом концентрации наночастиц носит нелинейный характер. При достижении концентрации магнитной фазы более 20,00 мас.% эффективная намагниченность резко возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации более 40,00 мас.% приводит к уменьшению эффективной намагниченности. Эти явления можно объяснить структурной перестройкой нанокompозитного магнитного материала и его переходом при концентрациях 20,00 – 40,00 мас.% из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ КАК ЭЛЕМЕНТЫ НАНОБИО-ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР

Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев

Лаборатория Нано-биоинженерии, НИЯУ МИФИ, 115409, г. Москва,
Каширское шоссе, 31

Создание и исследование нанобио-гибридных структур, получаемых из мембранных белков и наногетероструктур, является быстро развивающейся областью наук о материалах, направленной на потенциальное применение в нанотехнологии и биомедицине¹. Основные объекты: пурпурные мембраны (ПМ), белки реакционных центров (РЦ) некоторых бактерий и растений, а также их комплексы с неорганическими наночастицами, такими как квантовые точки (КТ). Главные фотоактивируемые элементы природных систем кофакторов РЦ фотосистем (ФС) растений и бактерий представлены специальными парами производных хлорофилла (P700 для ФС I, P680 для ФС II, P870 для бактерий). Ключевым этапом при создании нанобиоматериалов является получение ультратонких высоко-ориентированных пленок на основе ПМ или РЦ методами Ленгмюра, электрофоретического осаждения, послойной сборки или само-ассоциации. Такие пленки на основе ПМ или РЦ в комплексе с КТ можно рассматривать как прототипы гибридных светочувствительных нанобиоматериалов со свойствами передачи энергии и оптического переключения¹.

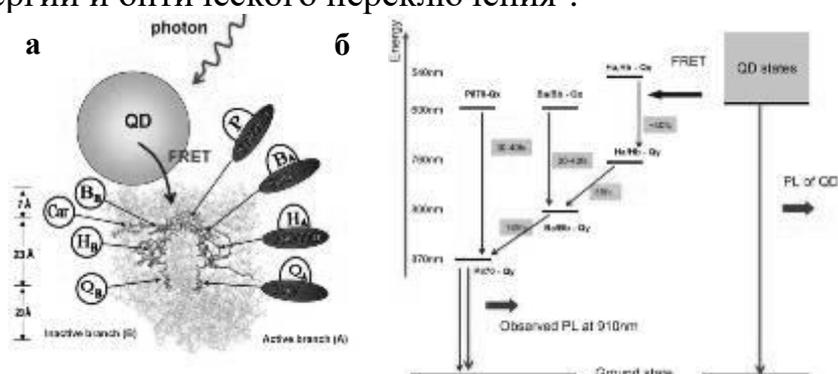


Рис. 1. (а) Организация и функциональные возможности комплекса состоящего из РЦ и КТ. РЦ был выделен из пурпурных бактерий *Rh. Sphaeroides*. На рисунке показаны активная (А) и неактивная (В) части электрон-переносящих цепей кофакторов. Для активной цепи кофакторов указаны максимумы поглощения : специальной пары бактериохлорофилла (P), мономера бактериохлорофилла (B), бактериофеофитина (H) и хинона (Q). Фотоны поглощаются КТ и РЦ, причем экситон от КТ передается на РЦ посредством FRET. (б) Схема энергетических уровней РЦ в состоянии комплекса с КТ при переносе возбуждения с КТ на РЦ посредством FRET. Возбуждение быстро релаксирует на P870-Qy уровне¹.

1. Nabiev I., Rakovich A., Sukhanova A., Lukashev E., Zagidullin V., Pachenko V., Rakovich Y., Donegan J.F., Rubin A.B., Govorov A.O., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010; 49, 7217-7221.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ «СТАБИЛЬНЫХ» ДИКАТИОНОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

А.А. Старикова, А.Б. Валиотти

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

Работа посвящена изучению ионизационных свойств и электрохимических характеристик «стабильных» дикатионов тетрафенилпорфиринов (прометилованных по центральным атомам азота тетрафенилпорфиринов), таких как: 5,10,15,20-тетракис-фенил - 2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат, 5,10,15,20-тетракис(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат, 5,10,15,20-тетракис(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат. Изучаемые порфирины полностью нерастворимы в воде, обладают уникальным спектром поглощения: пики поглощения сдвинуты в длинноволновую область в отличие от спектров аналоговых неметилованных соединений.

Методом двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды изучены ионизационные свойства «стабильных» дикатионов тетрафенилпорфиринов. Обнаружено отсутствие влияния величины рН водных растворов перхлората натрия на интенсивность и положение полос поглощения спектров исследуемых соединений в широком диапазоне рН (0-10). В работе оценены возможности использования изучаемых порфиринов для создания анионселективных электродов, физико-химические характеристики которых позволяют применять их для анализа объектов практически с любым уровнем кислотности среды.

Определена область независимости потенциалов электродов с мембранами на основе изучаемых соединений в водных растворах перхлората натрия от рН, составляющая от 0 до 10 единиц рН. Кроме того, для изучаемых мембранных электродов определены основные электрохимические характеристики: коэффициенты селективности, сопротивление, время жизни, время отклика.

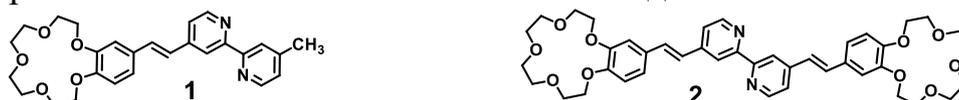
Даны рекомендации по применению ионоселективных электродов на основе «стабильных» дикатионов для определения неорганических и органических ионов в биологических и геохимических системах в широкой области рН.

ИЗУЧЕНИЕ ИОН-СЕЛЕКТИВНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И БИС(СТИРИЛ) БИПИРИДИНА С КАТИОНАМИ БАРИЯ И ЖЕЛЕЗА.

Н.Э. Шепель.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук; 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

В последнее время значительное внимание уделяется дизайну и физико-химическим исследованиям полифункциональных краун-соединений и супрамолекулярных систем, которые могут действовать как хемосенсоры, молекулярные переключатели, управляемые молекулярные устройства и машины. Эти соединения способны существенно изменять свои фотофизические свойства при селективном связывании субстрата. При изменении размера макроцикла, числа и природы гетероатомов можно регулировать селективность связывания лиганда с тем или иным катионом.



В настоящей работе представлены результаты по комплексообразованию краунсодержащих моно- *E*-**1** и бис-(стирилбипиридинов) *E,E*-**2**, которые обладают двумя типами центров координации катионов, различающиеся своей селективностью. Лиганды образуют комплексы с катионами Ba^{2+} и Fe^{2+} , как с участием катиона одного типа, так и с обоими типами. Получены супрамолекулярные ансамбли определённого состава, изучены их фотофизические свойства в ацетонитрильном растворе методом абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, а так же ИЭР-масс спектрометрией. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов рассчитаны из данных спектрофотометрического титрования. Методом РМБ оптимизированы структуры комплексов.

При добавлении $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ к растворам лигандов в MeCN образуются комплексы сэндвичевого типа с участием бензокраун-эфирного фрагмента состава $[\mathbf{1}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})]$ и $[\mathbf{2}_3 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$. При дальнейшем увеличении концентрации Ba^{2+} образуются комплексы состава $[\mathbf{1} \cdot (\text{Ba}^{2+})]$ и $[\mathbf{2}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$. В избытке катионов происходит координация ионов металла по бипиридиновому фрагменту молекулы **1**. Нами было установлено, что с катионами Fe^{2+} лиганды **1** и **2** в ацетонитриле образуют устойчивые комплексы состава $[(\mathbf{L})_2 \cdot (\text{Fe}^{2+})_1]$. Изучены свойства лигандов **1** и **2** в присутствии двух разных типов катионов, один из которых проявляет селективность к бипиридиновому фрагменту, второй – к бензокраун-эфирной группе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы Российской академии наук.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ МИКРООКРУЖЕНИЯ ПИРЕНА НА АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 12-(1-ПИРЕНИЛ)ДОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ

Т.А.Шерстнева, Бирин К.П., В.В.Арсланов

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

Последние годы для характеристики поверхности мембран, везикул или мицелл широко используются такие фотоактивные метки, как пирен и модифицированные пиреном молекулы жирных кислот и фосфолипидов.

Известно, что полярность микроокружения пиренового хромофора во многом определяет агрегационное поведение зонда в растворах, а также изменение структуры мономолекулярных пленок, вызываемое переориентацией функциональных групп. Поэтому, варьирование физических параметров среды, ответственных за межмолекулярные взаимодействия, позволяет обеспечить контролируемую сборку специфических наноматериалов - мицелл, везикул и нанокapsул, которые могут выступать в роли нанореакторов для синтеза наночастиц или осуществлять направленный транспорт веществ.

Наиболее часто оценку предассоциации в растворах проводят с помощью расчетных параметров, полученных на основе данных абсорбционной или флуоресцентной спектроскопии. При исследовании растворов 12-(1-пиренил)додекановой кислоты (ПДДК) в хлороформе и этаноле нами установлено наличие только мономерной формы кислоты независимо от полярности микроокружения, что также подтверждается данными ЯМР спектроскопии (DOSY). Однако в водно-этанольных смесях с содержанием воды более 65% обнаружено присутствие эксимеров ($\lambda_{emis}=480$ нм), удельное количество которых увеличивается с ростом доли водной фазы в растворе. Расчет спектрального параметра R_a позволил впервые дать оценку полярности не только для растворов, но и монослоев Ленгмюра на поверхности раздела воздух/вода. При сопоставлении значений этого параметра для водно-этанольных смесей и мономолекулярных пленок было установлено, что полярность поверхности водной субфазы соответствует полярности водно-этанольной смеси с содержанием спирта более 20% об. С целью уточнения структуры монослоев ПДДК на границе раздела воздух/вода была использована способность циклодекстрина формировать инклюзивные комплексы с пиреновым фрагментом.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА

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

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

Способность сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов обратимо переходить из одного стабильного состояния в другое и число таких состояний определяются не только характеристиками металлоцентра комплекса, но и заместителями фталоцианинового кольца. В данной работе были получены и исследованы растворы, монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) окта-краун-замещенных бис-фталоцианинатов лантанидов ($\text{Ln}(\text{PcCR}_4)_2$), а также их незамещенных (LnPc_2) и тетра-замещенных (PcLnPcCR_4) гетеро-лептических аналогов. В ряду фталоцианинатов лантанидов комплексы церия представляют особый интерес, так как ион металла в них может проявлять 2 степени окисления: +3 и +4. Показано, что электроно-донорные краун-эфирные заместители облегчают переход центрального иона в комплексе в состояние Ce^{3+} как в растворах бис-фталоцианинатов церия в хлороформе, так и на поверхности раздела воздух/вода. С помощью корреляционных зависимостей положений пиков на спектрах поглощения монослоев $\text{Ln}(\text{PcCR}_4)_2$ от ионного радиуса металлоцентра было доказано, что при контакте с водной субфазой в комплексах $\text{Ce}(\text{PcCr}_4)_2$ и PcLnPcCR_4 происходит переход $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. При сжатии монослоев этих комплексов на поверхности воды до 35 мН/м происходит обратный переход. Установлено, что наблюдаемые обратимые спектральные изменения обусловлены внутримолекулярным переносом электрона с электронной системы лиганда на $4f$ орбиталь металлоцентра (при контакте монослоя с водой) и обратно (при сжатии). Таким образом, впервые зарегистрировано явление индуцированной ориентацией молекул и латеральным давлением редокс изомеризации в 2D системе. В тех же условиях незамещенный комплекс подобных изменений не претерпевает и, следовательно, при формировании монослоев и ПЛБ ион церия сохраняет состояние Ce^{4+} . Эти выводы подтверждены с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектро-электрохимические исследования пленок и растворов бис-фталоцианинатов также выявили значительные отличия в свойствах краун-замещенных и незамещенного комплексов. Для всех изученных соединений были предложены схемы редокс-превращений, протекающих в пленках и растворах каждого комплекса при приложении внешнего потенциала в диапазоне от -0,3 В до 1,0 В.

БИОЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЕРОКСИДАЗЫ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Е.А.Копосова, Г.И.Шумилова

*Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26*

Реакции гетерогенного электронного переноса и адсорбционные процессы белков играют важную роль в физиологических функциях и могут быть использованы для создания амперометрических биосенсоров.

Перекись водорода образуется в реакциях, катализируемых большим числом оксидаз. Прямое электрохимическое детектирование перекиси часто требует относительно высоких перенапряжений, но перекись водорода можно определять ферментативно при низких потенциалах, применяя пероксидазы в качестве биокатализаторов.

В работе проведено электрохимическое исследование реакции гетерогенного электронного переноса между электрокаталитическим центром белка и электродом в пероксидазе. Модификация электродов наноструктурами увеличивает чувствительность сенсора, создаёт благоприятные условия для переноса электрона от окислительного-восстановительного центра к электроду.

Иммобилизация белка к поверхности электрода традиционно осуществляется через самоорганизующиеся монослои - органические образования, формирующиеся адсорбцией молекулярных составляющих из раствора на твёрдую поверхность. (self-assembled monolayers - SAMs), в которых концевая группа привязывается к активному участку белка. SAMs сами являются наноструктурами с рядом полезных свойств, которые делают их подходящими для применения в нанотехнологии. Наши исследования включали использование $(HS(CH_2)_nX)$ алкантиолов, где X – концевая группа (-OH, -COOH, -NH₂), осаждённых на золотой поверхности подложки.

В качестве подложки электрода была выбрана золотая поверхность, так как золото зарекомендовало себя как поверхность, хорошо формирующая SAMs.

В работе изучались два вида золотых наноструктур: наночастицы (nanoparticles - NPs) и нанопроволоки (nanowires - NWs).

Созданы электроды, модифицированные пероксидазой для биокаталитического восстановления H₂O₂ с использованием медиатора гидрохинона.

В случае наномодифицированного электрода получена большая чувствительность для определения H₂O₂, чем в случае золотого электрода.

ТРАНСДЕРМАЛЬНЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ 4-ДИЭТИЛАМИНОБУТ-2-ЕНИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСИЛ-2-ГИДРОКСИ-2-ФЕНИЛЭТАНОАТА В АКРИЛОВЫХ АДГЕЗИВАХ

А.А. Щербина

ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, д.31, к.4, aachalykh@mail.ru

Современные задачи фармакологии связаны со снижением побочных эффектов на организм человека, возникающих при использовании традиционных пераральных лекарственных препаратов, и создании нового класса трансдермальных лекарственных систем – терапевтических пластырей, содержащих лекарственный препарат. Подобные системы позволяют вводить действующее вещество через кожные покровы непосредственно в кровоток пациента в течение всего времени носки пластыря.

Существуют несколько конструкций трансдермальных терапевтических систем (ТТС), простейшей из которых является так называемые drug-in-adhesive системы, где лекарственный препарат растворен в адгезиве. Среди разрешенных для применения в этой области полимерных адгезивов можно назвать полиизобутилен, акриловые сополимеры, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и его производные и некоторые другие.

Доза вводимого в организм лекарственного препарата определяется его загрузкой в адгезив и лимитируется коэффициентами диффузии лекарства через кожу и через слой адгезива. Количество растворенного лекарства в адгезиве не может превышать предел его растворимости, который легко определить по диаграмме фазового состояния в системе адгезив–лекарство для условий формирования и эксплуатации бинарной системы.

В данной работе исследована растворимость и трансляционная подвижность лекарственного препарата 4-диэтиламинобут-2-енил-2-циклогексил-2-гидрокси-2-фенилэтаната (рис. 1), более известного под маркой Охубутинин[®], в акриловых сополимерах сложного состава, используемых и разрешенных для применения в качестве адгезивов чувствительных к давлению в ТТС. Показано, что системы Охубутинин[®] – акриловые сополимеры характеризуются сложным аморфно-кристаллическим равновесием. Построены диаграммы фазовых состояний для всех исследованных систем. Определены коэффициенты диффузии лекарства через слой адгезива. Интересно отметить, что лекарственный препарат способен образовывать переохлажденные растворы со всеми исследуемыми акриловыми сополимерами. Исследована кинетика кристаллизации в системе при движении фигуративной точки в разных областях фазовой диаграммы.

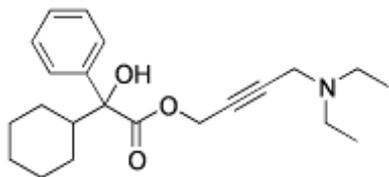


Рис. 1. Химическая структура молекулы лекарственного препарата 4-диэтиламинобут-2-енил-2-цикло-гексил-2-гидрокси-2-фенилэтаната (Охубутинин[®]).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ФОСФОРИЛКЕТОНАМИ

Аунг Мьо Ту¹, А.М. Сафиулина^{1,2}, О.А. Синегрибова², Г.В. Бодрин³,
Е.И. Горюнов³, И.Б. Горюнова³, А.Г. Матвеева³, М.П. Пасечник³,
Э.Е. Нифантьев³

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ИФХЭ РАН

³ИНЭОС РАН

В настоящей работе исследована экстракция азотной кислоты 0,01 моль/л растворами фосфорилкетонов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHPhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (**I**) и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (**II**) в хлороформе.

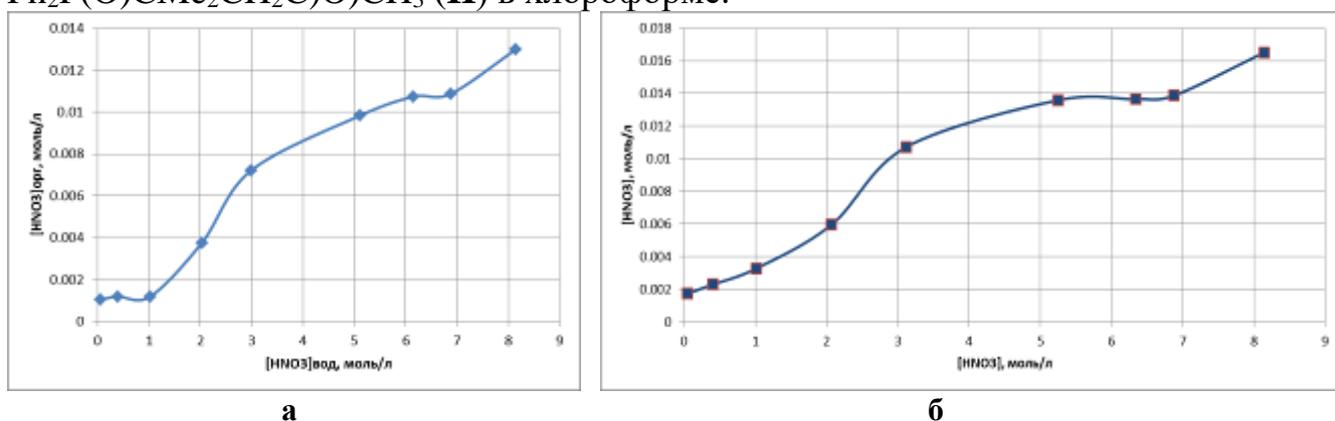
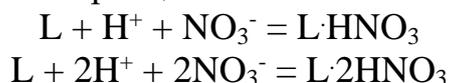


Рис.1 Изотермы экстракции азотной кислоты 0,01 моль/л растворами (**а**) – 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (**I**); (**б**) – 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (**II**) при 20 ± 1 °С.

В исследуемом диапазоне концентраций азотной кислоты насыщение не наблюдается. Стехиометрическую ёмкость лиганда при экстракции азотной кислоты является отношением концентрации HNO_3 в органической фазе $[\text{c}_{\text{HNO}_3}(\text{орг.})]$ к исходной концентрации лиганда $[\text{L}_0]$ и рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{c_{\text{HNO}_3}(\text{орг.})}{L_0}$$

В соответствии с результатами расчёта стехиометрической ёмкости, можно предположить, что в диапазоне концентраций азотной кислоты до 5 моль/л образуется комплекс состава 1:1. С дальнейшим ростом концентрации HNO_3 возможно образование полусольвата 1:2, при этом в координации будет участвовать как $\text{P}=\text{O}$ -группа, так и $\text{C}=\text{O}$ -группа молекулы фосфорилкетона.. Механизм экстракции является сольватным.



ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИОКСИ ТЕТРАФЕНИЛ[(О-ФЕНИЛЕН)ОКСИМЕТИЛЕН]ДИФОСФИНА.

В.Е. Баулин^{1,2}, О.В. Коваленко^{1,2}, И.С. Иванова^{1,3}, Е.Н. Пятова^{1,3},
Е.Н. Галкина³, А.Ю. Цивадзе¹.

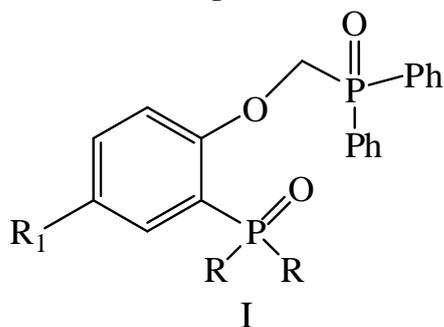
¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31.*

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

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

В настоящей работе синтезированы производные диокси тетрафенил[(о-фенилен)оксиметилен]дифосфина (I), и на их основе впервые были разработаны составы сорбционных материалов (сорбентов) импрегнированного типа и полимерных мембран ион-селективных электродов (ИСЭ).

Ион-селективные свойства полученных сорбентов по отношению к ряду радионуклидов из азотнокислых сред изучены методом экстракционной хроматографии в динамическом режиме. Определены условия сорбции и десорбции U, Th, Np, Pu, Mo и Tc. Рассчитаны динамические коэффициенты распределения (Dw) этих элементов, и показана возможность их количественного выделения из сложных мультикомпонентных смесей техногенного происхождения. На основе соединений I разработаны и опти-



мизированы составы мембран ИСЭ для аналитического определения катионов Ca^{2+} и Pb^{2+} в водных растворах. Определены электроаналитические параметры мембран ИСЭ и коэффициенты потенциометрической селективности. Впервые получены и выделены в твердом виде комплексы I с солями Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , UO^{2+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} . На основании элементного анализа, ИК-спектроскопии и данных ДТА сделан вывод об их строении.

R=Ph, p-Tol, OEt, OH, $\text{R}_1=\text{H}$, n-Alk

СИНТЕЗ 24-КРАУН-8-АННЕЛИРОВАННЫХ ДИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

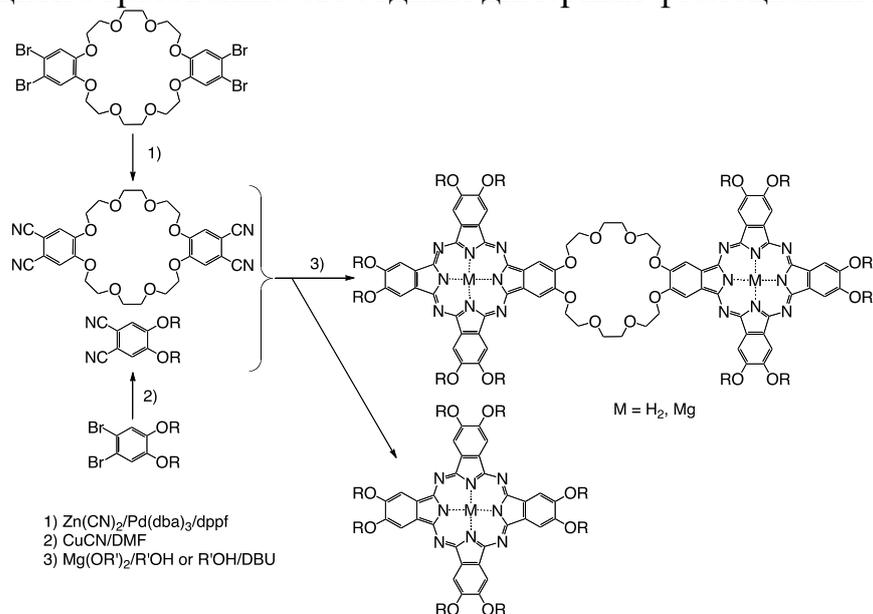
Бирин К.П., Чугунов В.Н., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН

119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. e-mail: kirill.birin@gmail.com

Поиск эффективных подходов к синтезу полиядерных металлокомплексов фталоцианинов, связанных с помощью конформационно-гибких заместителей является актуальной задачей для разработки селективных рецепторов малых молекул. К настоящему времени получены димерные фталоцианины, содержащие различные гибкие фрагменты, однако примеры использования краун-эфиров в качестве линкеров ограничены. В то же время использование краун-эфирного макроцикла позволяет управлять геометрией получаемого рецептора за счет специфического связывания катионов щелочных металлов. В работе впервые с выходами 25-40% получены димерные фталоцианиновые рецепторы, содержащие фрагмент 24-краун-8 в качестве аннелированного линкера. Выходы полученных соединений существенно превышают описанные в литературе для родственных соединений (6-8%). Синтез целевых соединений осуществлялся путем статистической темплатной конденсации смеси замещенных фталонитрилов с использованием катиона магния в качестве темплата. Показано, что кислотная обработка полученных димерных фталоцианинатов магния приводит к образованию свободных димерных фталоцианинов.



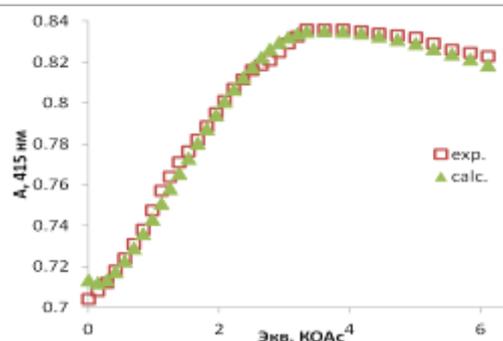
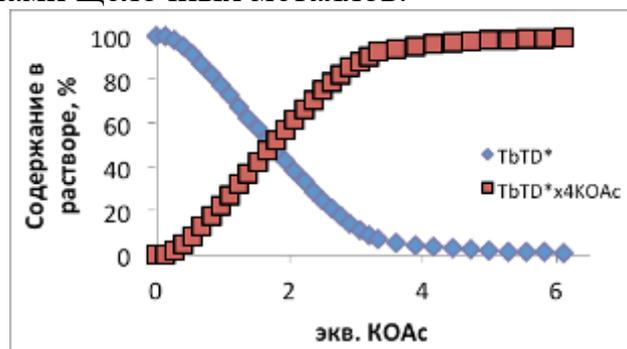
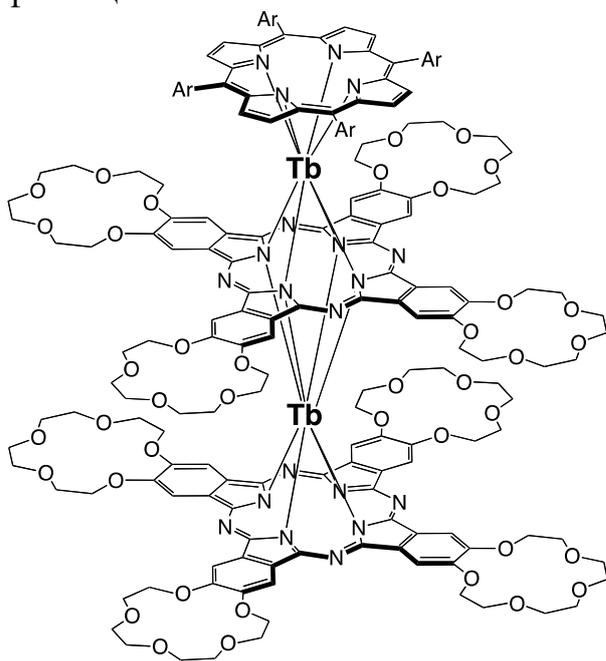
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант НШ-1592.2012.3) и РФФИ (грант 11-03-00968a).

ТРЕХПАЛУБНЫЙ (ПОРФИРИНАТО)(КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТ) ТЕРБИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕЦЕПТОР КАТИОНОВ КАЛИЯ

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

ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4., kirill.birin@gmail.com

Разработка эффективных рецепторов катионов и малых молекул является актуальной задачей. В работе на примере гетеролептического трехпалубного комплекса тербия строения $[Vr_4TPP]Tb[(15C5)_4Pc]Tb[(15C5)_4Pc]$ ($Tb-TD^*$; Vr_4TPP = тетра-мезо-(4-бромфенил)-порфирин; $(15C5)_4Pc$ = тетра-(15-краун-5)-фталоцианин) изучена применимость этого класса комплексов лантанидов в качестве спектрофотометрических рецепторов катионов калия. Показано, что в зависимости от полярности растворителя возможно образование аддуктов различного строения. Методом спектрофотометрического титрования с применением программного пакета ChemEqui [1] для анализа данных определена константа устойчивости аддукта $Tb-TD^* \times 4K^+$. Полученная величина константы устойчивости ($\log \beta \sim 19$) существенно превосходит аналогичные величины для комплексов краун-эфиров и краун-фталоцианинатов d-элементов с катионами щелочных металлов.



[1] V.P. Solov'ev, V.E.Baulin, N.N.Strakhova, et. al. *J. Chem. Soc. PerkinTrans. 2*, **1998**, 1489.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-1592.2012.3) и РФФИ (грант 11-03-00968а).

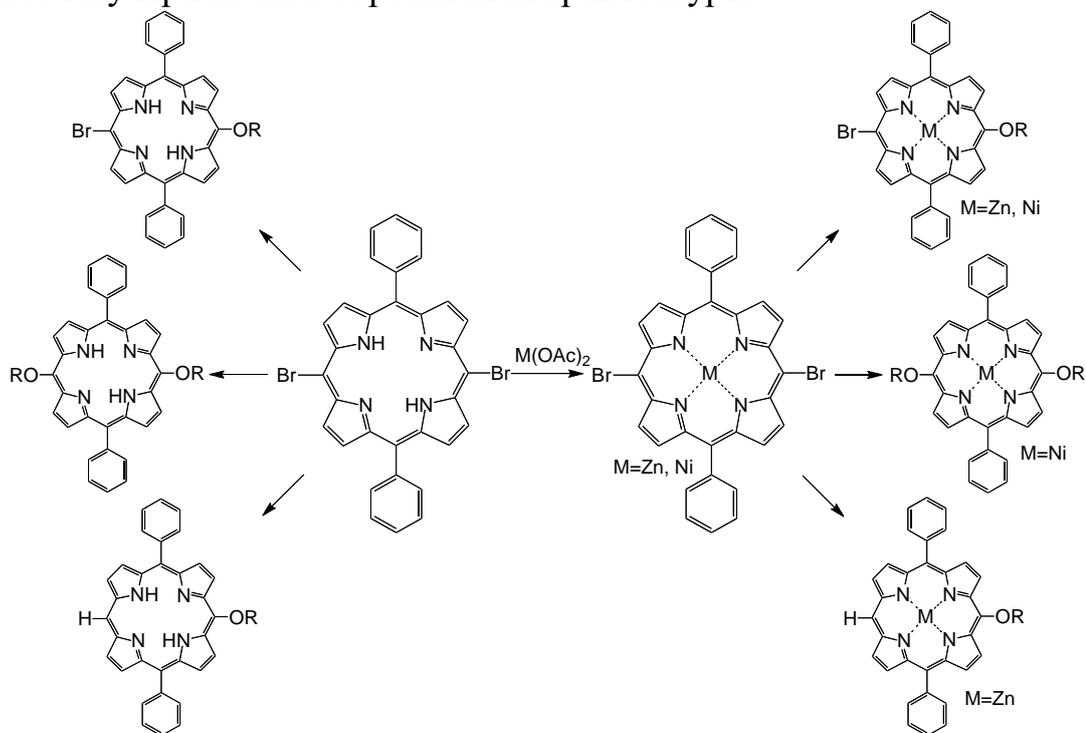
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОРФИРИНОВОМ ЯДРЕ: УДОБНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗО-АЛКИЛОКСИ-ПОРФИРИНОВ

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

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

119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. e-mail: kirill.birin@gmail.com

Модификация порфиринового макроцикла при введении заместителей с различными электронными характеристиками позволяет тонко управлять физико-химическими характеристиками получаемых соединений. В настоящее время разработаны подходы к введению С- N- и Р-заместителей в мезо-положения порфирина, в то время как мезо-алкилокси-порфирины остаются практически неизученными. В работе показана возможность мезо-алкилокси-модификации порфиринового макроцикла при нуклеофильной атаке мезо-бром-заместителей первичными алифатическими спиртами в присутствии основания с выходами 50-85%. Изучено влияние природы субстрата, нуклеофила, основания и условий проведения реакции на селективность, строение и выход образующихся продуктов реакции. Полученные соединения являются удобными синтонами для дальнейшей модификации порфиринов, а также молекулярными строительными блоками супрамолекулярной систем различной архитектуры.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант МК-1985.2012.3).

A PATHWAY TO THE LIGAND-CENTERED REDOX ACTIVITY: IRON(II) CLATHROCHELATES WITH RIBBED-ANNULATED HETEROCYCLES

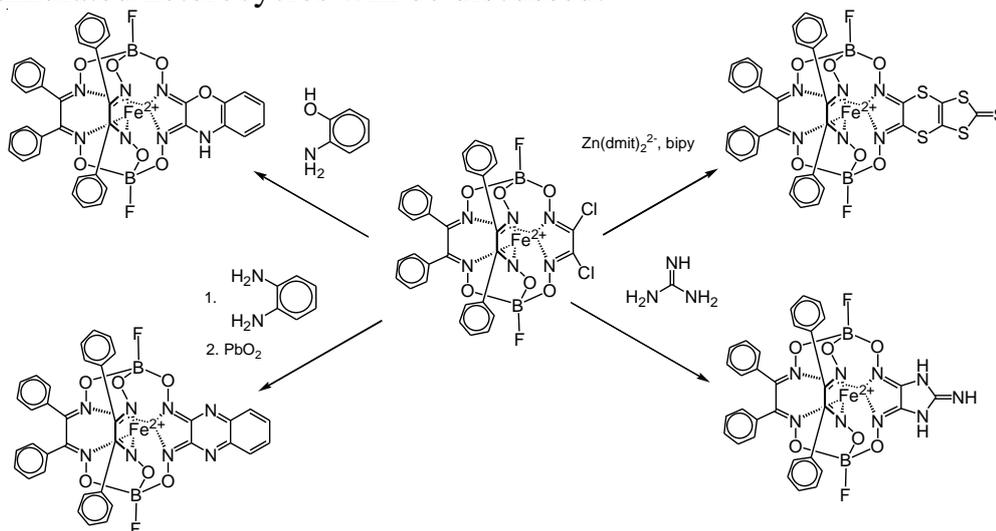
A. Burdukov^a, M. Vershinin^a, N. Pervukhina^a, E. Boguslavskii^a, I. Eltsov^b, Y.Z. Voloshin^c

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Lavrentiev Ave.,
630090 Novosibirsk, RUSSIA*

^b*Novosibirsk State University, 2 Pirogova str., 630090 Novosibirsk, RUSSIA*

^c*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, 28 Vavilova str.,
119991 Moscow, RUSSIA*

The macrobicyclic metal tris-dioximates (clathrochelates) are the unique type of the cage coordination compounds that have many important properties [1]. Recently, it was shown that the cobalt clathrochelates are promising electron transfer agents for the efficient electrocatalytic H₂ evolution [2 – 4]. However, the rigidity of the clathrochelate macrobicyclic framework imposes severe limitations on the size of the encapsulated metal ion; this results in the strong stabilization of its particular oxidation state. As a result, the metal-centered redox behavior of the boron-capped tris-dioximate metal clathrochelates is very limited and is typically characteristic of the cobalt complexes. We are extending the redox chemistry of these cage compounds using the ligand-centered redox processes localized on their chelate ribbed fragments. The development of the synthetic approaches to the synthesis of the cage complexes of encapsulating ligands with non-innocent ribbed-annulated heterocycles will be discussed.



1. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R., Clathrochelates: synthesis, structure and properties, Elsevier: Amsterdam, 2002.
2. Patntani O. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – 2008 – V. 120 – P. 10096.
3. Voloshin Y.Z. et al. // *Chem. Commun.* – 2011 – V. 47 – P. 7737.
4. Voloshin Y.Z. et al. // *Dalton Trans.* – 2012 – V. 41 – P. 6078.

This study was partly supported by RFBR (grants 10-03-00403 and 12-03-90706).

ОКТА[(4'-БЕНЗО-15-КРАУН-5)ОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНАТ МАГНИЯ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

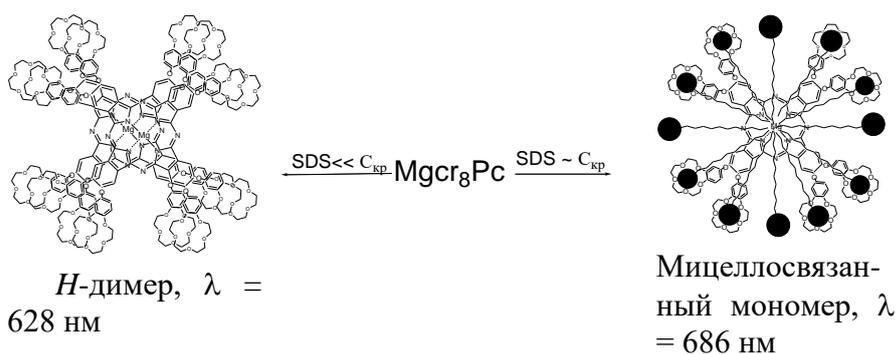
Н.Ф. Гольдшлегер¹, А.В. Черняк¹, И.П. Калашникова^{2,3}, В.Е. Баулин^{2,3},
А.Ю. Цивадзе²

¹ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

² ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Россия

³ Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Благодаря комплексообразующим, электрофизическим, оптическим и др. свойствам, фталоцианины находят широкое применение в различных областях. Краун-эфиры - аннелированные [1] или введенные в макроцикл через кислородный мостик [2] – участвуют в организации молекул в ансамбли с участием катиона-гостя. С использованием электронной спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H с привлечением двумерной ¹H-¹H корреляции NOESY исследовано поведение окта[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианината магния, MgCr₈Pc, в водных растворах анионного сурфактанта CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na (SDS). В микрогетерогенной среде при концентрации SDS ≥ C_{кр} (критическая концентрация мицеллообразования) MgCr₈Pc находится в мономерной форме, а при концентрации SDS < C_{кр} - в димерной (рис.). Показано, что при сольubilизации фталоцианина необходим синергизм взаимодействий *гость-хозяин* (Na⁺ с краун-фрагментом), электростатических и гидрофобных взаимодействий полярной головки OSO₃⁻ с комплексно-связанным ионом Na⁺ и алкильного «хвоста» SDS с макроциклом фталоцианина соответственно. Методом ЯМР обнаружено взаимодействие между атомами водорода ароматических колец MgCr₈Pc и



метиленовых групп (-CH₂)₉ углеродной цепи сурфактанта, что свидетельствует о преимущественном связывании MgCr₈Pc с мицеллой SDS в ее гидрофобной обла-

сти.

1. А.Ю. Цивадзе *Успехи химии*, 2004, 73, 6.
2. Н.М. Логачева, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе, Т.В. Басова, Л.А. Шелудякова. *Известия АН. Сер. хим.* 2008, № 7, 1439.

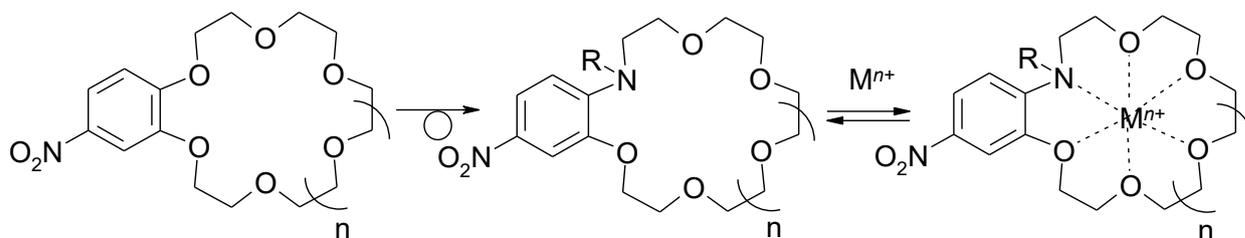
НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ *N*-АЛКИЛБЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

С.Н. Дмитриева¹, М.В. Чуракова¹, Н.А. Курчавов¹, А.И. Ведерников¹,
А.Я. Фрейдзон¹, Л.Г. Кузьмина², А.А. Багатурьянц¹, С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, Москва,
ул. Новаторов, д. 7а, корп. 1

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской
академии наук, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31

Синтезирован ряд *N*-алкил(нитробензо)аза-15(18)-краун-5(6)-эфиров, имеющих атом азота макроцикла соединённый с бензольным кольцом. Соединения получены методом ступенчатой трансформации макроцикла доступных нитробензо-15(18)-краун-5(6)-эфиров.



$n = 0, 1$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}$

$\text{M}^{n+} = \text{NH}_4^+, \text{EtNH}_3^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

Проведено сопоставление структурных и комплексообразующих характеристик *N*-алкил(нитробензо)аза-15(18)-краун-5(6)-эфиров и модельных нитропроизводных бензо- и *N*-фенилаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров с использованием методов РСА, спектроскопии ЯМР ^1H и квантово-химического расчета методом функционала плотности. В бензоазакраун-эфирах атом N макроцикла демонстрирует существенный вклад sp^3 -гибридного состояния и выраженную пирамидальную геометрию, а короноподобная конформация макроцикла предорганизована для связывания катиона, что способствует комплексообразованию. С помощью ЯМР ^1H -титрования в MeCN-d_3 определены константы устойчивости комплексов краун-эфиров с ионами NH_4^+ , EtNH_3^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} . Установлено, что способность *N*-алкил(нитробензо)азакраун-эфиров образовывать комплексы с катионами металлов и аммония намного превышает таковую *N*-(4-нитрофенил)азакраун-эфиров и сравнима или превышает способность к связыванию нитробензокраун-эфиров, с тем же размером макроцикла. Квантово-химический расчет позволил выявить конформеры бензоазакраун-эфиров и их комплексов, соответствующие спектрам NOESY в растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.

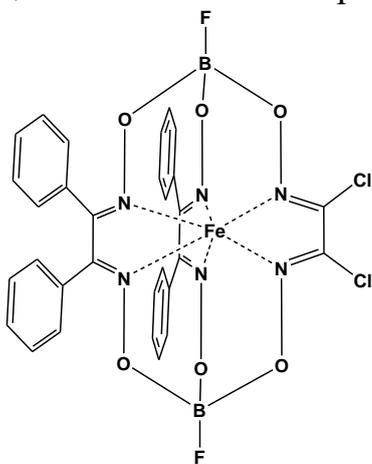
ГЕТЕРОЯДЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II)

И.В. Ельцов^а, М.А. Вершинин^б, А.Б. Бурдуков^б

^аНовосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, eiv@fen.nsu.ru

^бФБГУН Институт неорганической химии им. А.Н. Николаева СО РАН, 630090, пр-т Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса достаточно редко используется для исследования и паспортизации координационных соединений металлов первого переходного ряда.



Настоящая работа посвящена использованию метода спектроскопии ЯМР для определения состава и строения продуктов модификации трис-диоксиматного макробициклического клатрохелата $\text{FeVd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$, где Vd и GmCl_2 являются, соответственно, анионами бензилдиоксима и дихлордиоксима. Обладая жестким каркасом, высокой устойчивостью к реакциям окисления, затрагивающим центральный атом, данные комплексы склонны участвовать в реакциях нуклеофильного замещения, электрофильного присоединения и радикального замещения [1-3], протекающими по ребру { GmCl }.

Особенностью клатрохелатных комплексов Fe(II) является то, что ион Fe(II), располагаясь внутри координационного полиэдра FeN_6 , находится в низкоспиновом диамагнитном состоянии. В результате становится возможным использование спектроскопии ЯМР высокого разрешения как для контроля протекания химических превращений, так и для решения структурных задач.

В настоящей работе представлена полная гетероядерная паспортизация клатрохелатного остова методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F . Так же представлены результаты структурного исследования ряда полициклических трисдиоксиматных клатрохелатов Fe(II).

1. М.А. Vershinin et al. // Inorg. Chimica Acta, 2011, V. 366, pp. 91-97
2. М.А. Vershinin et al. // Polyhedron – V. 30, 7, 2011, pp. 1233-1237
3. А.Б. Бурдуков и др. // Изв. АН, сер. хим., 2011, N 12, стр 2455 -2460

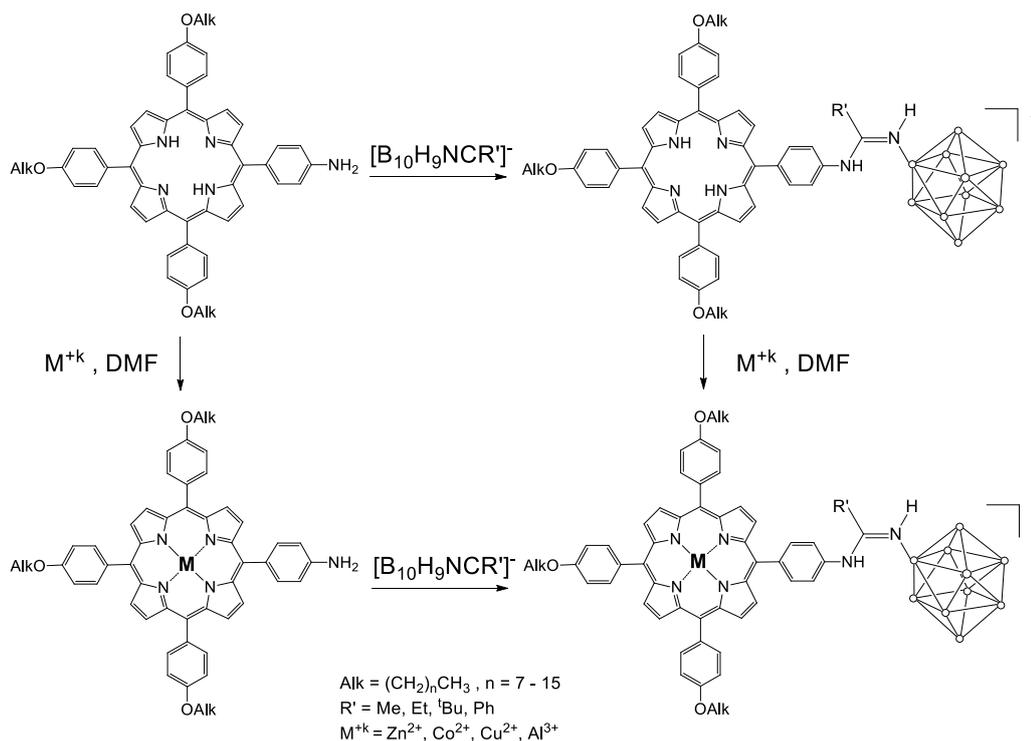
СИНТЕЗ НОВЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И КЛОЗО-ДЕКАБОРАТОВ.

Жданов А.П.¹, Жданова К.А.², Брагина Н.А.², Жижин К.Ю.¹, Миронов А.Ф.²

¹ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31, zhdanov@igic.ras.ru

²МИТХТ, 119571, г. Москва, Вернадского пр., 86, n.bragina@mail.ru

Поиск и создание супрамолекулярных ансамблей для целей фотоники и энергетики является бурно развивающейся областью исследований. С целью создания новых веществ для светопреобразующих устройств нами были синтезированы бор-порфириновые системы. На основе реакций нуклеофильного присоединения аминогруппы замещенных порфиринов к нитрилевым производным аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ получены молекулярные ансамбли, содержащие одновременно борный и порфириновый фрагменты. Причем в полученных конъюгатах варьировались мезо-заместители порфиринового фрагмента и число вводимых борных кластеров.



Полученные молекулярные ансамбли были использованы для получения металлокомплексов. Синтез комплексных соединений проводился как исходя из комплексов аминопорфиринов, которые вводились в реакцию с нитрилевыми производными, так и на основе конъюгатов, выступающих в роли лигандов.

Получен ряд комплексных соединений металлов Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Al³⁺. Все полученные соединения были исследованы с помощью ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии.

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Жданова К.А., Уварова В.С., Брагина Н.А., Миронов А.Ф.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, г. Москва, пр-кт Вернадского 86,
mishkina_ksyusha@mail.ru

Альтернативным методом получения симметричных мезо-замещенных порфиринов является синтез в водно-мицеллярной среде [1]. Начальная стадия синтеза порфирина – это кислотно-катализируемая конденсация молекул четырех пирролов и четырех альдегидов в смесь линейных интермедиатов, которые затем циклизуются в порфириноген, необратимо окисляемый до порфирина. Главная идея данного подхода заключается в том, что мицеллы являются своеобразными реакционными «микрореакторами», которые собирают и концентрируют реагенты и продукты. Равновесие в реакции конденсации смещается в сторону порфириногена, т.к. по мере роста цепи полипиррольные интермедиаты, более гидрофобные, чем исходные реагенты, преимущественно накапливаются в гидрофобной области мицелл.

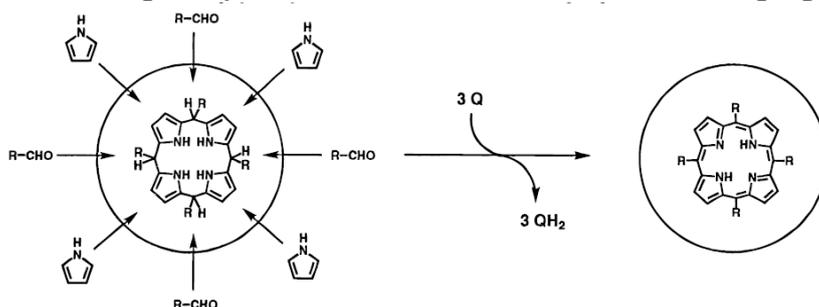


Рис.1. Механизм конденсации в мицеллах

В качестве детергента нами были использованы додецилсульфат натрия (SDS) и Тритон X-100. Предпочтительным в условиях кислотно-катализируемой реакции является SDS, к тому же его достаточно легко удалить из реакционной массы за счет превращения в нерастворимую калиевую соль.

Нами впервые было показано, что мицеллярный подход позволяет получать не только мезо-тетразамещенные порфирины с полярными группами, но и несимметричные амфифильные порфирины, имеющие в фенильных кольцах гидроксигруппы и длинные алкильные заместители, отработаны методики получения и подобраны условия выделения данных порфиринов [2]. Проводятся исследования применимости данного метода для ряда других альдегидов и детергентов. Так, были синтезированы тетраakis-(пентафторфенил)порфирин (5%), тетраakis-(*n*-ацетидафенил)порфирин (15%), тетраakis-(*n*-трифторацетидафенил)-порфирин (35%).

Список литературы

1. Bonar-Law R.P. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3623-3634.
2. Брагина Н.А., Мишкина К.А., Формировский К.А., Миронов А.Ф. *Макрогетероциклы.* 2011. 4 (2). С.116-121.

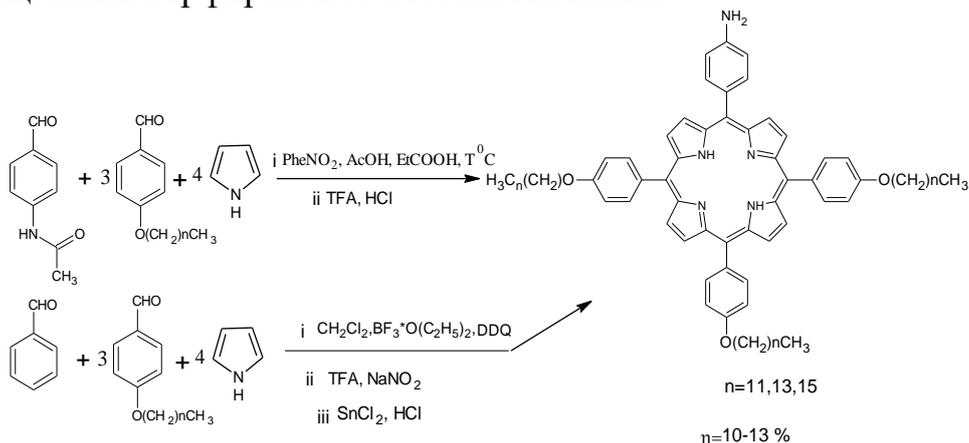
ИЗУЧЕНИЕ ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ

Жданова К.А., Ежов А.В., Брагина Н.А., Миронов А.Ф.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Широкое применение порфиринов в технике ограничено малой доступностью большинства природных порфиринов, многие из которых получают с очень низким выходом, при этом синтетические порфирины являются перспективными кандидатами в качестве компонентов фотоэлектронных материалов (сенсоры, электронные устройства, фотосинтетические солнечные батареи и др.).

Наличие аминогрупп предоставляет широкие возможности для функционализации порфиринов, но, несмотря на это, в литературе недостаточно освещены пути и методы синтеза аминоксодержащих порфиринов, поэтому в данной работе были исследованы несколько подходов к их синтезу. Объектами исследований были выбраны симметричные и несимметричные амфифильные порфирины, имеющие в мезо-арильных положениях остатки высших жирных спиртов и аминогруппу, а также их металлокомплексы. Прямой синтез аминоксодержащих порфиринов по методу Адлера путем конденсации аминоксодержащего бензальдегида с пирролом затруднен из-за полимеризации альдегида в кислой среде. Нами были изучены два подхода к их синтезу: 1) проведение конденсации пиррола и бензальдегида с блокированной аминогруппой с последующим снятием защитной группы на конечной стадии синтеза; 2) введение нитрогруппы в несимметрично замещенный порфирин и ее восстановление.



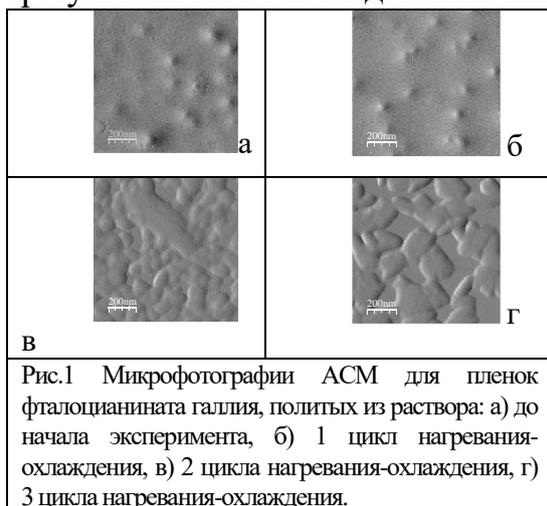
Выбор конкретного подхода зависит от строения порфирина. Так, более удобным является нитрование порфиринов простой структуры (например, при получении 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина). При усложнении структуры лучшим подходом является первый рассмотренный подход, т.к. конечные соединения значительно различаются по полярности при хроматографической очистке. Целевые соединения были получены с выходами 10-13%.

МЕТОД АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АГРЕГАТОВ ФТАЛОЦИАНИНАТА ГАЛЛИЯ

Исакова А.А.¹, Золотаревский В.И.¹, Горбунова Ю.Г.², Л.А. Лапкина²,
Костина Ю.В.³, Ванников А.В.¹

¹ИФХЭ РАН, ²ИОНХ РАН, ³ИНХС РАН, E-mail: [Isakova Aleks@list.ru](mailto:Isakova_Aleks@list.ru)

В последнее годы актуальным направлением в химии является исследование процессов структурообразования, поиск новых методов формирования агрегатов металлокомплексов в жидкой фазе, а также поиск новых методов контроля формирования кристаллитов комплексов. Образование супрамолекулярных ансамблей фталоцианинов влияет на спектроскопические, фотофизические, нелинейно-оптические электрохимические и фотохимические свойства. В настоящей работе применен метод атомно-силовой микроскопии для определения параметров агрегатов фталоцианината галлия. Методика формирования супрамолекулярных ансамблей фталоцианинов описана в работе [1]. В работе использовались растворы фталоцианината галлия в тетрахлорэтаноле с концентрацией $10^{-6} \div 10^{-5}$ М. Формирование супрамолекулярных ансамблей фталоцианинатов галлия в растворе параллельно контролировали методами спектроскопии в видимой и ближней ИК-области. Также проводилась ИК-спектроскопия в режиме нагревания/охлаждения растворов. Для АСМ-исследований растворы поливались на слюду после каждого цикла нагревания/охлаждения. Атомно-силовая микроскопия проводилась в полуконтактном режиме при частоте сканирования 1 Нз. На рис.1 представлены результаты АСМ-исследований. Было установлено, что при концентрации раствора



10^{-6} М формирование агрегатов не наблюдается. Образование агрегатов фталоцианинов галлия происходит с увеличением концентрации раствора. Фталоцианиаты галлия, политые из растворов, не подвергшихся термической обработке, представляют собой глобулярные одиночные структуры, высота которых не более 10 нм, диаметр 35-40 нм. Каждый последующий цикл нагревания/охлаждения приводит к увеличению структур и на последней стадии происходит формирование агрегатов, длина которых может достигать 400 нм, ширина 200 нм, высота 20 нм. Формирование таких агрегатов приводит к изменениям в ближней ИК-области спектра и сопровождается изменением ИК-спектра в области конформационных изменений.

Литература

1. A. D. Grishina et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines 2009; 13: 92–98

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 11-03-00260-а

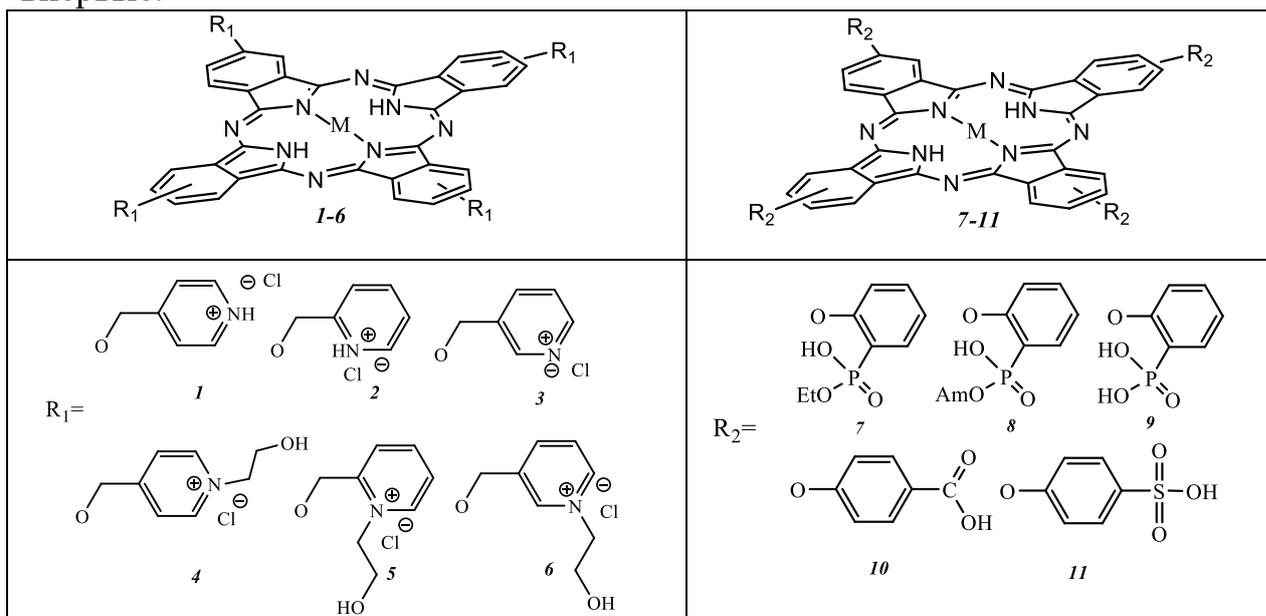
СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ТИПА

В.Е. Баулин^{1,2}, И.П. Калашникова^{1,2}, Д.В. Баулин¹, А.Ю. Цивадзе¹.

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Известно, что введение в молекулу фталоцианина периферических заместителей существенно влияет на их физико-химические характеристики и координационные возможности [1]. С целью выявления роли электростатических взаимодействий в организации и функционировании электроактивных композитов были получены водорастворимые фталоцианинаты Co^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} катионного **1-6** и анионного типа **7-11**. В качестве исходных соединений использовались монофункционализированные фталодинитрилы, некоторые из которых получены впервые.



Макроциклизацию динитрилов осуществляли в присутствии ацетатов соответствующих металлов (7ч, 135°C), в качестве растворителя использовался абсолютный амиловый спирт. Выход целевых соединений составил 35-72%. Состав и строение синтезированных соединений установлен методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{31}P и MALDI-TOF масс-спектрометрии и электронными спектрами поглощения.

1. Цивадзе А.Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краун-замещённых тетрапирролов. // Успехи химии. -2004. -Т.73 (1). -С. 6-25.

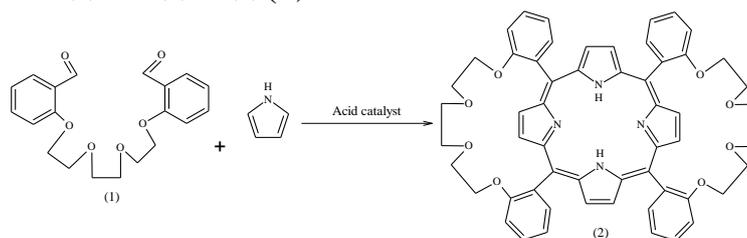
КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ С НОВЫМ КРАУН-СОЧЛЕНЁННЫМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

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

Российский университет дружбы народов

Порфирины и их металлокомплексы, благодаря своим уникальным свойствам и строению, вызывают неиссякаемый интерес со стороны химиков, физиков, биологов и представителей других областей науки. Одним из новейших направлений в химии порфиринов и их производных в последнее время стало изучение порфиринов и фталоцианинов, имеющих в своей структуре краун-эфирный фрагмент. Подобные макроциклические лиганды и их комплексы могут использоваться для создания эффективных хемосенсоров, материалов для молекулярных двигателей и электронных переключателей, необходимых для развития нано-электроники.

Целью нашей работы был синтез производного тетрафенилпорфирина (2) и изучение его комплексообразующих свойств. В качестве исходного был использован пиррол и диальдегид (1).



Оказалось, что классические методы синтеза порфиринов по Адлеру и Роземунду в нашем случае неприменимы: в результате был получен лишь чёрный порошкообразный полимер, нерастворимый в органических растворителях. Однако модификация метода Роземунда – использование в качестве окислителя смеси $\text{AsOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ или использование реагента Охоне (тройная соль состава $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) позволило получить целевое соединение (2), выделенное хроматографически с выходом 11%. Строение краун-порфирина доказано комплексом спектральных данных (ЭСР, ИК, ЯМР) и РСА.

Нами был осуществлён синтез комплексных соединений (2) с Cu (II), Co (II) и Pd (II). Реакции комплексообразования проводились одинаково успешно в среде ледяной уксусной кислоты или ДМФА. Образование комплексов подтверждалось изменениями в ЭСП реакционных смесей, а также хроматомасс-спектрометрией. Следует отметить, что с Ni (II) комплексообразование зафиксировано не было. Возможно, это связано с величиной ковалентного радиуса никеля: 121 пм, по сравнению с Cu^{2+} (138 пм) Pd^{2+} (131 пм) Co^{2+} (126 пм). Нами проводится квантово-химическое моделирование, которое может подтвердить наше предположение.

Авторы благодарят компанию Chembridge за любезно предоставленную возможность проведения ВЭЖХ/МС-анализов.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ с ОРТО-ФОСФОРИЛФЕНОЛАМИ – НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. В. Шуваев^{1*}, О. В. Котова¹, А. А. Ващенко², L. Marciniak³,
Н. П. Кузьмина¹, В. Е. Баулин⁴, А. Ю. Цивадзе⁴.

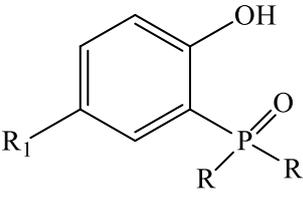
¹МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991 Москва,
Ленинские горы 1, Россия

²Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский проспект 53

³Institut Niskich Temperatur i Badan Strukturalnych, Wroclaw, Poland

⁴Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский проспект 31
*shuvaev@inorg.chem.msu.ru

Впервые синтезированы и охарактеризованы элементарным анализом и методами ИК, ЯМР ¹H, ³¹P спектроскопии и LDI-TOF масс-спектрометрии лантанидные комплексы орто-фосфорилфенолов HL₁ и HL₂ состава LnL₃ (Ln = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Lu). Для оценки фотофизических свойств были оценены энергии триплетных уровней. Энергетический зазор между триплет-

 HL ₁ , R= p-Tol, R ₁ =H HL ₂ , R=Ph, R ₁ =Et	Таблица.1 Квантовые выходы, Φ(%)	
	Tb(L ₁) ₃	
Tb(L ₁) ₃		37.80
Dy(L ₁) ₃		3.75
Dy(L ₂) ₃		5.15
Sm(L ₁) ₃		0.30
Sm(L ₂) ₃		0.50

ным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона РЗЭ (⁵D₀ для Eu³⁺ и ⁵D₄ для Tb³⁺) оптимален для сенсбилизации люминесценции в случае комплексов Tb³⁺, что подтвердилось яркой люминесценцией и высокими квантовыми выходами (табл.1). В то же время,

величина энергетического зазора слишком мала для сенсбилизации люминесценции в случае комплексов Eu³⁺, что приводит к эффективному тушению люминесценции и малым квантовым выходам. Синтезированы люминесцентные комплексы Dy³⁺ и Sm³⁺, однако их квантовые выходы оказались существенно меньше (табл.1), что вызвано особенностями энергетической структуры ионов. Все синтезированные комплексы оказались термически устойчивыми (температура разложения ≈ 450°C) и летучими, что позволило получить тонкие пленки данных соединений методом напыления конденсацией из газовой фазы. Был создан опытный образец органического светодиода со структурой ITO/CuPc/Tb(L₂)₃/Al:Ca, обладающего максимальной яркостью 60 Кд/м² и напряжением включения 5В, которые могут быть еще улучшены соответствующим подбором органических слоев.

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

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С БЕНЗОТИАКРАУН-ЭФИРАМИ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЦИС- И ТРАНС- ИЗОМЕРОВ

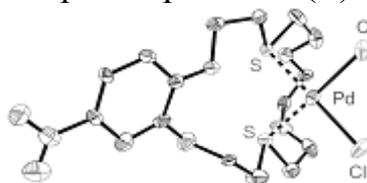
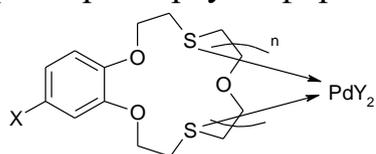
Н.А. Курчавов¹, С.Н. Дмитриева¹, Н.И. Сидоренко¹, А.И. Ведерников¹,
А.Я. Фрейдзон¹, Л.Г. Кузьмина², Т.М. Буслаева³, А.А. Багатурьянц¹,
С.П. Громов¹

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

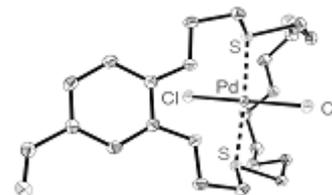
²ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31

³МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр-т Вернадского, д. 86

Представлен синтез и анализ строения комплексов солей палладия(II) с формильными и нитропроизводными бензотиакраун-эфиров с различным размером краун-эфирного макрогетероцикла (L).



Цис-комплекс



Транс-комплекс

X = NO₂, CHO, Y = Cl, OAc
n = 0, 2, 3

Установлено, что при взаимодействии макрогетероциклов с [Pd(MeCN)₂Cl₂] и Pd(OAc)₂ образуются комплексы состава [PdLCl₂] и [PdL(OAc)₂]. При помощи различных методов спектроскопии ЯМР (COSY, NOESY, HMBC, HSQC, ¹³C, ¹H) установлено строение полученных бензотиакраун-эфиров и их комплексов с солями палладия. Методом функционала плотности рассчитаны электронные и геометрические структуры бензодитиакраун-эфиров и их комплексов, а также их теоретические спектры ЯМР ¹H. Рассчитанные структуры использованы для интерпретации экспериментальных данных ЯМР.

Методом РСА исследовано строение производных бензодитиакраун-эфиров и их комплексов с PdCl₂. Установлено, что в комплексах палладий(II) образует две координационные связи с атомами серы макроцикла и две — с атомами хлора. Два атома серы и два атома хлора образуют плоский квадрат S₂PdCl₂. Атомы серы во фрагменте S₂PdCl₂ в случае 12- и 18-членных макрогетероциклов имеют *цис*-расположение. В случае 21-членного макрогетероцикла образуется инклюзивный комплекс с *транс*-расположением атомов серы.

Данные ЯМР для растворов и результаты расчетов коррелируют со структурами, полученными методом РСА.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛАМИНА И КОБИНАМИДА С ГИДРОСУЛЬФИДОМ

П.Н. Кучеренко, Д.С. Сальников

НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

Поиск эффективных антидотов относится к числу важных направлений медицинской химии. Обязательным условием применения веществ в качестве антидотов является их низкая токсичность. Данными свойствами обладают кобаламин (Cbl(III)) и кобинамид (Cbi(III)) [1]. Последние исследования, выполненные американскими исследователями, показывают, что данные вещества характеризуются высокой способностью к связыванию цианида [1]. Так, установлено, что введение кобинамида обеспечивает выживание 80 % испытуемых мышей при летальных концентрациях цианида. Однако данные о реакциях указанных комплексов с другими потенциальными ядами в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование взаимодействия кобаламина и кобинамида с сероводородом (H₂S). Определены константы связывания H₂S и HS⁻ кобаламином и кобинамидом, кинетические и активационные параметры реакций комплексообразования, изучено влияние температуры и pH.

Показано, что Cbl(III) и Cbi(III), а также их восстановленные формы – Cbl(II) и Cbi(II) способны связывать H₂S и HS⁻, однако комплексы Cbl(III) и Cbi(III) с серосодержащим лигандом нестабильны. После присоединения H₂S или HS⁻ к Cbl(III) или Cbi(III) происходит внутримолекулярный перенос электрона с образованием комплексов Cbl(II) или Cbi(II) и продукта одноэлектронного окисления H₂S/HS⁻. При добавлении сероводорода к Cbl(II) и Cbi(II) получаются более стабильные комплексы, при этом изменения степени окисления кобальта не происходит. Установлено также, что HS⁻ образует более прочные комплексы с кобаламином и кобинамидом, чем H₂S. Показано, что более высокой реакционной способностью в изученных процессах обладает кобинамид. На основании полученных данных предложены схемы реакций кобаламина и кобинамида с сероводородом.

1. Chan A., Crankshaw D. L., Monteil A., Patterson S. E., Nagasawa H. T., Briggs J. E., Kozocas J. A., Mahon S. B., Brenner M., Pilz R. B., Bigby T. D., Boss G. R. // *Clinical Toxicology*, **49**, 366–373 (2011)

СИНТЕЗ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХЛОРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СИСТЕМ

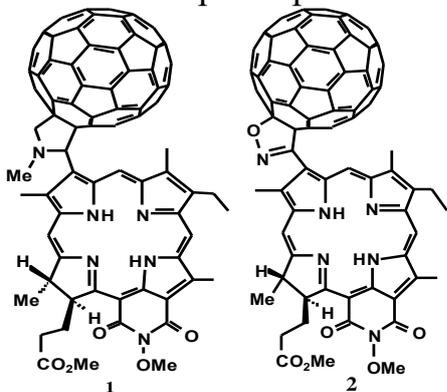
В.С. Лебедева,^{1,@} Р.Д. Рузиев,² А.Ф. Миронов¹

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, e-mail: phsstr@gmail.com

²ФГУП «Федеральный центр по проектированию и развитию объектов ядерной медицины» ФМБА России, 123098, г. Москва, ул. Живописная, д. 46

Порфириин-фуллереновые структуры занимают особое место среди многочисленных донорно-акцепторных систем, созданных в последние десятилетия. Конъюгированная система двойных связей макроцикла поглощает свет в широком диапазоне от ультрафиолетовой до ближней ИК-области, что позволяет использовать порфирины и их ди- и тетрагидропроизводные в качестве светособирающих антенн. Фуллерены, напротив, слабо поглощают свет, но являются прекрасными акцепторами электронов. Показано, что в порфириин-фуллереновых системах при фотовозбуждении происходит эффективный перенос электрона или энергии, причем фотофизические свойства этих соединений зависят от структуры спейсера между донором и акцептором. В то же время использование природных хлоринов в донорно-акцепторных структурах с фуллеренами представлено отдельными примерами.

Нами синтезированы диады на основе 13,15-*N*-метоксициклоимида хлорина *p*₆ и фуллерена C₆₀, в которых циклоимид связан с C₆₀ пирролидиновым и изоксазолиновым спейсерами (соединения **1** и **2**, соответственно). Для их получения использовали реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения. Диаду **1** синтезировали кипячением 3-формилциклоимида хлорина *p*₆ с *N*-метилглицином и C₆₀ в толуоле (реакция Прато). Выход конъюгата составил 61%. Диада **2** была получена взаимодействием 3-гидроксииминометилциклоимида с C₆₀ в присутствии диацетоксиодбензола при комнатной температуре с выходом 80%. Структура синтезированных соединений подтверждена данными ¹H ЯМР, масс-спектрометрии и электронной абсорбционной спектроскопии.



Полученные донорно-акцепторные системы представляют интерес в плане изучения влияния структуры спейсера на фотофизические свойства хлорин-фуллеренов, эффективность разделения зарядов, а также исследования возможности применения подобных структур при создании искусственных преобразователей солнечной энергии.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПЕРХЛОРАТОМ МАГНИЯ.

Е.В. Луковская^a, Ю.А. Глазова^a, А.А. Бобылева^a, О.А. Федорова^{a,b},
Ю.В. Федоров^b, А.В. Анисимов^a

^a Химический факультет МГУ им.М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^b Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

Одним из перспективных классов органических соединений, обладающих практически полезными оптическими и электрохимическими характеристиками, являются олигомерные тиофены. Ковалентно связанные с политиофенами заместители, в частности, обладающие ионофорными свойствами, например, краун-эфиры, способны значительно изменять электронные и оптические характеристики всей системы, что дает возможность использовать их в качестве сенсоров катионов металлов и фотовольтаических элементов в оптических устройствах.

В данном исследовании изучены комплексообразующие свойства красителей, содержащих фрагмент бензотиазола или его соли, сопряжённый с бензо-аза-15-краун-5-эфиром (**1**), тиено-аза-15-краун-5-эфиром (**2**) и тиено-[3,4b]-15-краун-5-эфиром (**3**) на примере координации с перхлоратом магния (схема 1).

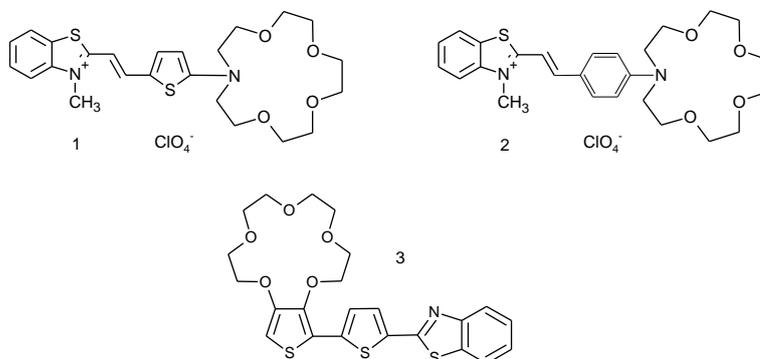


Схема 1. Структуры **1**, **2**, **3**.

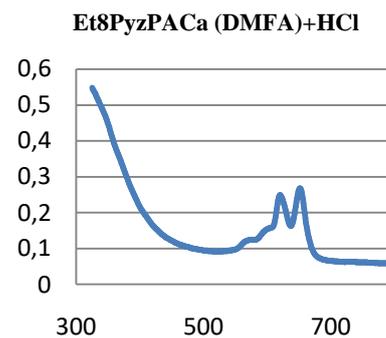
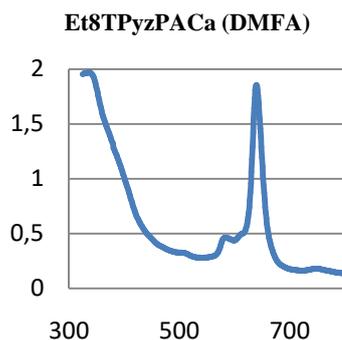
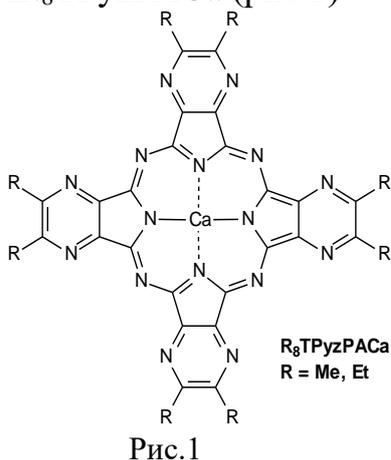
Целью данной работы было определение устойчивости комплексов лигандов с катионом магния, а также выявление изменения устойчивости комплекса при замене бензо-азакраун-эфира на тиено-азакраун-эфир. Для определения констант устойчивости комплексов красителей с катионом Mg²⁺ использовался метод спектрофотометрического титрования. Константы устойчивости комплексов и их расчётные спектры поглощения определяли, анализируя полученные данные спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32. Комплексообразование красителей **1**, **2** и **3** с перхлоратом магния было также исследовано методами ¹H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАЛЬЦИЯ(II) С ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНАМИ

Мастакова А.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, проспект Фр.Энгельса, 7*

В настоящее время известны комплексы тетрапиразинопорфиразинов (TPyzPA) со многими металлами периодической системы, которые обычно получают путем темплатной конденсации дикарбонитрила с солью соответствующего металла [1]. Однако для щелочноземельных металлов получены лишь комплексы с магнием, которые обычно используются как предшественники соответствующих безметалльных макроциклов. В настоящей работе при взаимодействии 5,6-диметил- и 5,6-диэтил-2,3-дицианопиразинов с буюксидом кальция в бутиловом спирте впервые получены Ca^{II}-комплексы тетрапиразинопорфиразинов – Me₈TPyzPACa и Et₈TPyzPACa (рис.1).



ЭСП Ca^{II}-комплексов тетрапиразинопорфиразинов в ДМФА (рис.2) типичны для комплексов порфиразинов и содержат интенсивную Q-полосу при 638 нм. При добавлении кислоты (HCl) наблюдается быстрое деметаллирование с образованием соответствующего безметалльного макроцикла R₈TPyzPAH₂ (рис.3). Показана возможность использования Ca^{II}-комплексов в синтезе комплексов TPyzPA с другими металлами.

1. P. A. Stuzhin, C. Ercolani, Porphyrazines with annulated heterocycles, in *The Porphyrin Handbook*, (Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, 2003, vol. 15, pp. 263-364.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-3993.2012.3

МЕТОД АСМ В ИССЛЕДОВАНИИ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ФЕНОЗАНА И ИХФана-10.

Е.М. Миль, В.И. Бинюков, А.А. Албантова, О.М. Алексеева

Институт Биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля

В работе методом АСМ (атомно-силовая микроскопия) проводилось изучение воздействия ряда ксенобиотиков, фенольных антиоксидантов – фенозана К, синтезированного на его основе препарата ИХФАН-10. Препараты (фенозан и Ихфан-10), были синтезированы в ИХФ РАН. В настоящее время фенозан является известным антиоксидантом широкого спектра действия, который нашел применение как противосудорожное средство, ИХФАН - 10 был синтезирован на основе фенозана с добавлением холина и остатков жирных кислот для приобретения новых свойств и является перспективным препаратом для лечения болезни Альцгеймера и других патологий.

В исследовании препаратов эритроцитов был применен метод АСМ (атомно-силовая микроскопия). Работу проводили на приборе SOLVER P47 SMENA, на частоте 150 кгц в полуконтактном режиме, с использованием кантилевера NSG 11. Изменение морфологии эритроцитов наблюдали при введении мышам *in vivo* водных растворов препаратов в большом диапазоне концентраций.

Водные растворы препаратов фенозан, ИХФАН-10 вводили прижизненно внутрибрюшинно мышам линии Balb и беспородным белым мышам за 12 часов до взятия крови и последующего исследования.

Было обнаружено, что уже при малых концентрациях мелафена (10^{-11} М) и фенозана (10^{-11}) наблюдаются уменьшение высоты, площади и объема АСМ имиджа эритроцита. В тоже время ИХФан-10 в малых концентрациях не приводит к существенным изменениям объема, однако происходит незначительное расплющивание эритроцита. ИХФан-10 отличается в фенозана наличием жирнокислотной цепи, и может быть локализован преимущественно в липидном бислое. По-видимому различная локализация ксенобиотиков в мембране эритроцитов приводит к разным воздействиям на ионно-транспортные каналы и на осмотическое состояние клетки.

Таким образом, в работе впервые были обнаружены изменения структурных параметров эритроцитов при введении препаратов *in vivo* в малых концентрациях (10^{-11} М).

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА

С.В. Назарова¹, Р.М. Исламова^{1,2}, Мударисова Р.Х.¹, Койфман О.И.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», 450001, г. Уфа, ул. 50 лет Октября, 34

³ Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Радикальная полимеризация является одним из наиболее востребованных методов получения полимерных материалов. В настоящее время интенсивно разрабатываются два наиболее важных и крупных направления контролируемого синтеза – это псевдоживая и комплексно-радикальная полимеризация. Особое внимание исследователей привлекают комплексы порфиринов с переходными металлами, которые позволяют влиять на все стадии процесса – инициирование, рост и обрыв цепи.

Установлено, что титаниловые и циркониевые комплексы порфиринов в присутствии диацильных пероксидов способствуют проведению полимеризации виниловых мономеров с высокой скоростью при температурах, близких к комнатной (30°C), и получению более стереорегулярных полимеров. Показано, что использование железохлорпорфиринов в полимеризации виниловых мономеров, инициированной азодиизобутиронитрилом, позволяет проводить процесс без гель-эффекта. Молекулярные массы полимеров линейно зависят от конверсии мономера, а значения коэффициентов полидисперсности составляют 1.6-1.7. Полученные результаты согласуются с концепцией “живой” радикальной полимеризации по механизму RA₂TRP. Обнаружено, что при инициировании полимеризации диацильными пероксидами введение кобальтопорфиринов не приводит к «отравлению» кобальтовых комплексов как катализаторов передачи цепи. Полимеризация виниловых мономеров, инициированная как пероксидными, так и азо-инициаторами, в присутствии кобальтопорфиринов протекает вплоть до глубоких конверсий с каталитической передачей цепи на мономер. Таким образом, металлокомплексы порфиринов являются перспективными активаторами и регуляторами радикальной полимеризации виниловых мономеров.

БИНАРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ СОЛЯМИ БИС- И ТЕТРАФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ И ТРИОКТИЛАМИНА

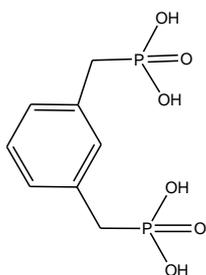
Наинг Мин Тун¹, А.М. Сафиулина^{1,2}, И.И. Бывшева²,
Г.В. Бодрин³, Э.Е. Нифантьев³

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

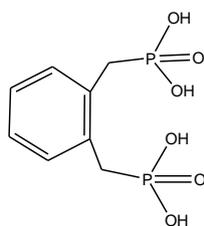
² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

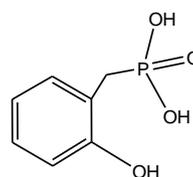
В настоящей работе исследована экстракционная способность органических солей бис- и тетрафосфоновых кислот с триоктиламином в азотнокислых средах.



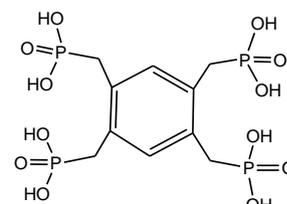
1 – мета-ксилиленбис-фосфоновая кислота



2 – орта-ксилиленбис-фосфоновая кислота



3 – орта-оксибензил-фосфоновая кислота



4 – 1,2,4,5-тетракис(фосфоно-метил)бензол

При экстракции как урана, так и тория с ростом концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения резко падают, что свидетельствует о катионообменном характере взаимодействия кислотных фосфорилсодержащих подандов с актинидами. При малых концентрациях азотной кислоты возможна диссоциация кислотного экстрагента, и комплексообразование с металлом возможно вследствие катионного обмена. С ростом концентрации азотной кислоты диссоциация подавляется, поэтому экстракционная способность соединений по отношению к урану и торью падает. Коэффициенты распределения лантанидов, напротив, возрастают с увеличением концентрации азотной кислоты, т.е. экстракция протекает только по сольватному механизму за счет фосфорильных групп.

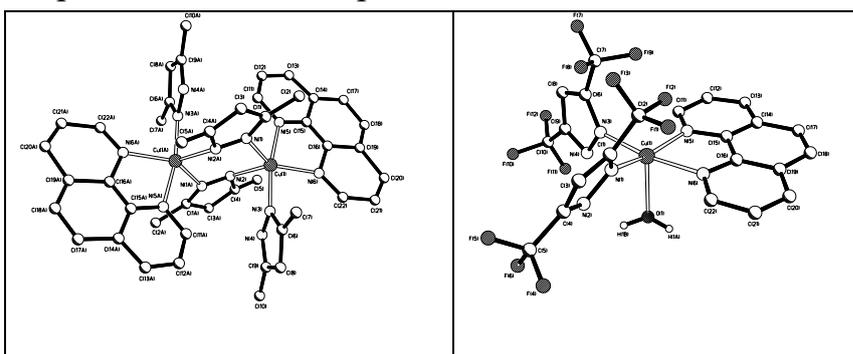
Следует отметить, лиганд **2** проявил лучшую экстракционную способность по отношению к торью(IV), что эффективно селективного выделения тория(IV). При концентрациях азотной кислоты в водной фазе больше 2 моль/л возможно селективное выделение лантанидов.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИСПИРАЗОЛАТОВ МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫЙ УЗЕЛ MN₄

Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Нефедова И.В., Ворошила А.О.,
Нефедов С.Е.

ИОНХ РАН, Москва, Россия, snef@igic.ras.ru

В представленной работе обсуждены особенности синтеза и строения комплексов меди(II) в которых присутствует координационный узел MN₄, традиционный для соединений порфиринов и фталоцианинов с переходными металлами. Одним из классов таких соединений являются пиразолаты переходных металлов, которые образуются (также как и порфирилаты и фталоцианилаты) при взаимодействии карбоксилатов с пиразолом и его аналогами, причем состав и строение продуктов определяются природой пиразола, карбоксилат-аниона и условиями проведения реакции. В частности обнаружено, что реакция моноядерных комплексов PhenCu(OOCR)₂ (R=Me, Bu^t) с пиразолом (PzH) в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к его депротонированию с образованием биядерных пиразолат-мостиковых комплексов Phen₂Cu₂(μ-Pz)₂(OOCR)₂. Взаимодействие более кислого и стерически нагруженного 3,5-бис(трифтор)метилпиразола с фенантролин-пивалатом меди в тех же условиях дает биядерный комплекс [Phen₂Cu₂(μ-OOCBu^t)(μ-(CF₃)₂pz)₂](CF₃)₂pz, в котором атомы меди связаны помимо двух пиразолат-анионов, мостиковым пивалат-анионом, а один пиразолат-анион оказывается во внешней сфере. И, наконец, если в исходном комплексе меди пивалат-анион заменить на ацетат-анион, а реакцию проводить в кипящем *o*-ксилоле, температура кипения которого выше температуры кипения уксусной кислоты, образующейся в ходе реакции, то оба ацетат-аниона замещаются на два пиразолатата, что приводит к образованию бис-пиразолатного комплекса меди, который димеризуется в



комплекс Phen₂Cu₂(μ-(CF₃)pz)₂((CF₃)pz)₂:

Необходимо отметить, что в полученных комплексах атом меди(II), по данным РСА, имеет искаженное тригонально-бипирамидальное и

тетрагонально-пирамидальное окружения, встречающиеся в порфиринах и фталоцианинах за счет дополнительных контактов с сольватными растворителями или донорными молекулами заместителей в α-, β-положениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824 11-03-01157,), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-555.2011.3)

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЧНЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

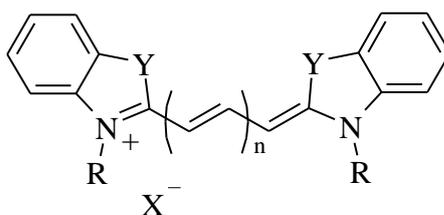
А.С. Никифоров,¹ М.В. Фомина,¹ А.И. Ведерников,¹ Л.Г. Кузьмина,²
С.П. Громов¹

¹ Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН,
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов 7А, корп. 1

² Учреждение Российской академии наук ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп. 31

Дизайн светочувствительных и светоизлучающих супрамолекулярных систем, способных к фотоиндуцированному переносу энергии и электрона, представляет значительный интерес для органической нанофотоники.

Нами синтезированы новые симметричные моно-, три-, и пентаметиновые цианиновые красители ряда бензотиазола, индоленина и бензиндола, содержащие различные заместители у атомов азота.



Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ¹H- и ¹³C-, ИК, электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и подтверждено данными элементного анализа.

Методами ЯМР и электронной спектроскопии изучено образование супрамолекулярных комплексов синтезированных красителей с макроциклическими соединениями в органических и водных растворах. Определены константы их устойчивости.

Синтезированные цианиновые красители и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине, а также в качестве компонентов в светочувствительных молекулярных устройствах.

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ МОНОМЕТИНЦИАНИНОВ И САМОСБОРКА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.М. Подвальная,¹ М.В. Фомина,² А.И. Ведерников,² Л.Г. Кузьмина,³
С.П. Громов²

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РФ, 119571, г. Москва, Вернадского пр., 86

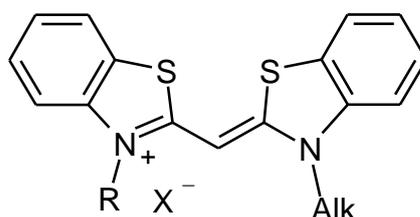
²Центр фотохимии РАН, РФ, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.

³ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

Факс: (495) 936 1255. E-mail: fomina@photonics.ru

Цианиновые красители хорошо известны в связи с их широким применением в фотографических материалах, однако интерес к этому классу соединений не ослабевает благодаря тому, что они нашли применение в качестве люминофоров, люминесцентных меток в биологии и медицине, записывающей среды в оптических дисках, компонентов супрамолекулярных структур.

Нами синтезированы новые несимметричные монометиновые цианиновые красители ряда бензотиазола, содержащие различные заместители у атомов азота.



Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ¹H, электронной спектроскопии, и подтверждено данными элементного анализа.

Изучено образование супрамолекулярных комплексов синтезированных красителей с макроциклическими соединениями в растворах. Определены константы их устойчивости.

Синтезированные цианиновые красители и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине, а также в качестве компонентов в светочувствительных молекулярных устройствах.

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ НА ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОГЕННЫХ ПОРФИРИНОВ*

В.С. Разина, М.А. Градова, А.В. Лобанов

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

Известно, что хлорофилл (MgChl) в фотосинтетическом аппарате представлен одиночными молекулами, димерами и мультимерами, встроенными в белково-липидный матрикс. Фотохимические особенности такой структурной организации во многом установлены, но сохраняется ряд вопросов, – например, возможность образования синглетного кислорода.

Экспериментами в широком ряду растворителей и гетерогенных систем *in vitro* нами подтверждено, что молекулярные ассоциаты (MgChl)_n не фотосенсибилизируют генерацию ¹O₂ в силу триплет-триплетной аннигиляции, тогда как мономерный MgChl эту способность сохраняет. При этом возбужденное состояние в ассоциатах (MgChl)_n имеет синглетную природу, что благоприятствует термодинамике электронного транспорта. Агрегация MgChl *in vitro* приводит к дополнительному отрицательному сдвигу редокс-потенциалов в основном и возбужденном состояниях вплоть до значений, характерных для P₆₈₀ и P₇₀₀. Как MgChl, так и (MgChl)_n поддерживают фотоиндуцированное образование H₂O₂ в воде, по механизму триплет-триплетного переноса энергии с образованием ¹O₂ и через перенос электрона соответственно [1].

Считается, что молекулы MgChl координированы остатками гистидинов (H), расположенных в α-спиральных участках белкового окружения. Квантовохимическими расчетами показано, координация H понижает значение уровня T₁ до 0.82 эВ, что делает невозможным генерацию ¹O₂. Таким образом, что агрегация MgChl и координация H предотвращают образование ¹O₂ в норме [2].

В нано- и микрогетерогенных системах на основе гемина (Fe^{III}PP) и H₂O₂, образованных добавками полиэлектролитов, детергентов и солей, наблюдаются образование и селекция μ-оксоассоциатов (PPFe^{III})₂O [3], характеризующихся повышенной устойчивостью вследствие затруднений образования высокорекреационных частиц оксеноидного типа (PPFe^{IV}=O) и повышенной каталитической активностью в связи со сдвигом редокс-потенциалов в ассоциатах металлокомплексов и лигандной стабилизацией интермедиатов.

*Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, грантом РФФИ № 12-03-01081-а, программой Президиума РАН № 28, проектом МНТЦ № 3910 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3). Благодарим проф. Кобзева Г.И. за помощь в работе.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИХРОМОФОРНЫХ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА

Р.И. Решетников, Т.В. Шувалова, А.Г. Ципровский

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Настоящая работа посвящена созданию материалов для комплексной диагностики и терапии онкологических заболеваний. Интерес к получению противоопухолевых препаратов нового поколения, работающих по принципу «умных наномашин», обусловлен не только широким распространением онкологических заболеваний, но и актуальностью разработки нехирургических способов их лечения. Одним из неинвазивных и эффективных является метод фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Фотосенсибилизаторы (ФС), используемые в этом методе лечения, должны селективно накапливаться в злокачественной опухоли, оставаться там в течение определенного времени, а затем при облучении разрушать раковую клетку. При этом флуоресценция ФС должна быть достаточной для определения места локализации опухоли

Данные требования реализуются нами путем создания бифункциональных агентов, которые наряду со способностью к селективному накоплению в раковых клетках, обладают поглощением в ближней ИК-области спектра (750-850 нм – «окно прозрачности» тканей), а высокая интенсивность их флуоресценции обеспечивается за счет присоединения к молекуле бактериохлорина карбоцианиновых красителей, являющихся маркерами раковых клеток.

В настоящей работе получен конъюгат, в котором бактериохлорин *e* ($\lambda_{\text{макс}} = 760\text{нм}$) связан с дикарбоцианиновым красителем ($\lambda_{\text{макс}} = 660\text{нм}$), причем на одну молекулу красителя приходится две молекулы бактериохлорина. Изучение фотофизических свойств показало частичный перенос энергии возбуждения, который реализуется в органических растворителях, тогда как в системе *in vitro* нивелируется за счет взаимодействия с внутриклеточной средой. Таким образом, данный конъюгат рассматривается как модель препарата для комбинированной флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии рака.

ФОТОХИМИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ И АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛПИРИДИНА

И.В. Савин^{1,2}, Е.Н. Ушаков³, С.К. Сазонов², С.П. Громов²

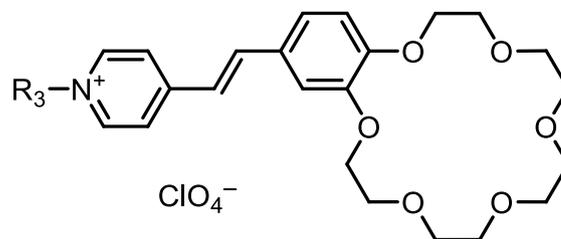
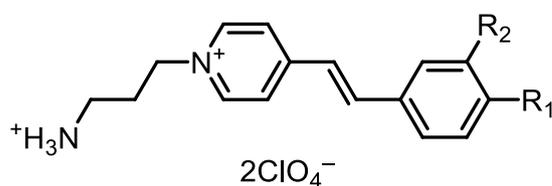
¹ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

² Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: ivan.savin@phystech.edu

Чтобы изучить влияние внутри- и межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий на фотохимию супрамолекулярных структур с участием непердельных соединений, мы синтезировали серии аммонийных и краунсодержащих производных стирилпиридина (примеры показаны на рисунке).



Изучены основные фотофизические и фотохимические свойства полученных соединений в ацетонитриле: измерены электронные спектры поглощения, квантовые выходы и времена жизни флуоресценции, а также квантовые выходы прямой и обратной *транс-цис*-фотоизомеризации. Показано, что производные стирилпиридина **A** и **B** способны образовывать гетеродимерные структуры благодаря взаимодействию аммонийного катиона с краун-эфирным фрагментом. Константы устойчивости и спектры поглощения комплексов определены путем параметрического моделирования спектров поглощения смесей **A** и **B**, измеренных при разных концентрациях компонентов и фиксированной ионной силе раствора.

Установлено, что стироловые фрагменты в гетеродимерных структурах могут подвергаться стереоспецифическому [2+2]-фотоциклоприсоединению. Квантовый выход этой реакции сильно зависит от природы заместителей R₁ и R₂ в аммонийном производном стирилпиридина.

СИНТЕЗ 18-ЧЛЕННЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

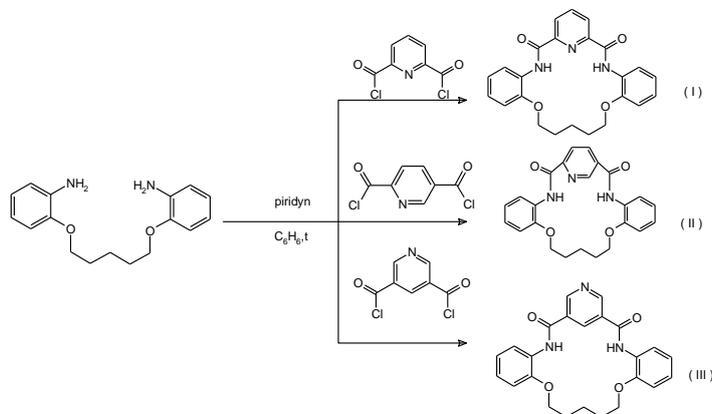
А.Ю. Собур, А.В. Браун, Ф.А. Колоколов.

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

Краун-эфиры и их аналоги находят широкое применение в качестве селективных комплексообразователей и экстрагентов.

Попытки модифицировать структуру краун-эфира таким образом, чтобы образующиеся макроциклы обладали свойством селективно связывать катионы различных металлов, привели к тому, что в кольцо макроцикла стали включать различные гетероциклические фрагменты. Одним из наиболее перспективных гетероциклических фрагментов, включаемых в структуру макроцикла, является пиридиновый фрагмент [1].

В настоящей работе нами были синтезированы 18-членные пиридинсодержащие краун-эфиры, аналоги дибензо-краун-соединений, путем реакции ацилирования мостикового ароматического диамина 1,7-бис(2-аминофенил)-1,7-диоксагептана с дихлорангидридами пиридин-2,5-, 2,6- и 3,5- дикарбоновой кислоты в условиях высокого разбавления в бензоле в присутствии пиридина.



Наличие донорных атомов О и N в структуре макроцикла, а также наличие пиридинового фрагмента позволяют предполагать образование комплексов с ионами металлов посредством мультидентатной координации их гетероатомами.

С помощью метода ММ+ (молекулярная механика) нами были рассчитаны размеры полостей потенциальных лигандов.

1. Михура И. Синтез макрогетероциклов - аналогов дибензо-краун-соединений. 15...18-членные пиридинсодержащие краун-соединения / И. Михура, А. Формановский // Химия гетероцикл. соединений. - 1989. - №11. - С.1559-1562.

МАРГАНЕЦ (III) ПОРФИРИНЫ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАНОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Т.А. Старикова, Г.И. Шумилова

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Химический факультет

Исследование сложных по составу систем, а именно определение органических ионов в водных растворах электролитов является важной задачей в медицине и биологии, например, при анализе медицинских препаратов и продуктов питания. Наше внимание привлек салицилат-анион (Sal^-) и его производные, которые широко используются в качестве препаратов, обладающих антимикробным и анальгетическим действием. При гидролизе аспирина (ацетилсалициловая кислота) в организме образуется салицилат-анион, циркулирующий в крови в ионизированной форме. Важно контролировать уровень Sal^- в крови пациентов, принимающих подобные медикаменты, поскольку концентрация выше 2.2 ммоль/л является токсичной. Для определения Sal^- используются различные методы: биометрия, люминесценция, флюорометрия. По сравнению с вышеперечисленными методами, применение ионоселективных электродов экономично, отличается высокой экспрессностью и является более простым методом в плане подготовки образцов.

В качестве объектов исследования использовались марганец(III) тетрафенилпорфирины в различных анионных формах (MnTPPX , $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , NO_3^- , SCN^-), (хлор) марганец(III) октаэтилпорфирин ($\text{MnOEP}(\text{Cl})$), диметилловый эфир (хлор) марганец(III) мезопорфирина ($\text{DME}(\text{MnMP})\text{Cl}$), (окта (3,5- ди - трет - бутилфенокси) фталоцианинато)-марганец(III) хлорид ($\text{AcO}(\text{MnPc}(3,5-(t\text{-BuPhO})_2)_8$).

Основная задача работы состояла в создании ИСЭ с мембраной на основе одного из исследуемых образцов марганец(III) порфирина, обладающего лучшими электрохимическими характеристиками: электропроводность, время жизни, время отклика, коэффициенты селективности, - селективного к салицилат-иону в широком диапазоне концентраций при различных значениях рН и пригодного для применения в медико-биологических объектах.

При исследовании протолитических свойств марганец(III) порфиринов был установлен механизм реакции ионного обмена аксиального лиганда комплекса металлопорфирина на анион из водного раствора электролита с помощью метода двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды.

ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ЖИДКОЙ ПОДЛОЖКЕ

С.Д. Стучебрюков, С.Л. Селектор

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

Одно из наиболее перспективных направлений повышения эффективности функционирования информационных устройств – разработка ультратонких планарных систем, расположение компонентов которых обеспечивает оптимальные условия генерации и считывания информации. Решение подобных задач требует использования надежных и быстродействующих методов *in situ* контроля состояния и структуры монослоя-прекурсора непосредственно в процессе его формирования.

В данной работе проанализированы перспективы изучения оптически анизотропных монослоев на жидкой подложке с помощью линейно поляризованного света. Показано, что при нормальном падении зондирующего излучения на изучаемый образец, возможно определение коэффициентов экстинкции исследуемого монослоя как в направлении его сжатия, так и в перпендикулярном направлении. Для количественного описания электронных спектров пропускания изучаемых монослоев, сформированных на прозрачной субфазе, а также пленок Ленгмюра-Блоджетт, перенесенных на поверхность прозрачной пластины, получены формулы для оптических плотностей спектров пропускания в трехслойной системе: окружающая среда – монослой – подложка.

Найденные в работе выражения сопоставлены с полученными ранее В.Н. Хансеном [1] формулами для оптических плотностей спектров, измеряемых в режиме отражения в системе: окружающая среда – монослой – субфаза (*reflection-absorption mode*). Показано, что при прочих равных условиях, использование такого способа регистрации позволяет получать спектры, пиковые интенсивности которых (измеряемые в единицах оптической плотности), почти на порядок больше соответствующих величин для спектров пропускания. Выявленные в работе закономерности подтверждены результатами экспериментальных измерений, проведенных для монослоев нескольких сопряженных органических соединений различной структуры: дифильные хромоионофоры, фоточувствительные олигомерные органические проводники и электрохимически мультостабильные жесткие макроциклические соединения. При этом получено хорошее количественное соответствие теории и эксперимента.

Литература:

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-12124-офи-м) и Программы Президиума РАН П8(5)

АНАЛИЗ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ МОНОСЛОЕВ СЭНДВИЧЕВЫХ КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЦЕРИЯ. ФРАКТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

В.М. Сухов¹, С.Л. Селектор¹, F. Moroté², В.В. Арсланов¹, В.М. Рудой¹

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

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

Эффективному использованию ультратонких пленок сэндвичевых краун-фталоцианинатов церия для создания редокс-переключаемых информационных элементов во многих случаях препятствует высокая склонность таких дискотических молекул к агрегации. Методы фрактальной

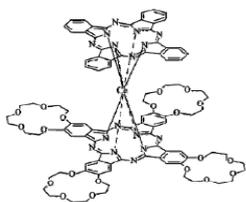


Рис. 1 тетра-15-краун-5-бисфталоцианинат церия

геометрии позволяют на качественном уровне понять и количественно оценить степень самоподобия образующихся агрегатов. В данной работе однослойные пленки Ленгмюра–Блоджетт из гетеролептического краун-фталоцианината церия (рис. 1) и его незамещенного аналога переносили на слюдяную подложку с водной субфазы при поверхностном давлении 20–25 мН/м.

Изображения, полученные при сканировании таких пленок в атомно-силовом микроскопе, изучали, используя представления геометрии фракталов. Фрактальную размерность поверхности определяли с помощью дискретного двойного фурье-преобразования. При этом каждой точке АСМ-изображения ставился в соответствие комплексный коэффициент Фурье, квадрат модуля которого дает значение спектральной плотности (СП) в данной точке. Совокупность таких значений образует квадратную матрицу СП, отвечающую исходному изображению. Поместив начало координат в центр матрицы, провели из него лучи с шагом 15°. Вдоль каждого луча вычисляли фрактальную размерность по формуле $f_{1d} = (5 - |\beta|)/2$, где β – тангенс угла наклона графической зависимости спектральной плотности от частоты в билогарифмических координатах. Построенный в полярных координатах график зависимости f_{1d} от угла поворота луча характеризует равномерность распределения фрактальных неоднородностей вдоль разных направлений. Общее значение фрактальной размерности поверхности вычисляли по формуле $f_{2d} = (8 - |\beta_0|)/2$, где β_0 – тангенс угла наклона графика зависимости СП, усредненной по выбранной частоте, от частоты в билогарифмических координатах. Полученные результаты свидетельствуют о том что, во-первых, все исследованные образцы обладают свойствами фрактала ($f_{2d} \approx 2.50–2.81$, $f_{1d}^{aver} \approx 1.40–1.91$) и, во-вторых, для всех образцов наблюдается заметная асимметрия фрактальной размерности в зависимости от выбранного направления в плоскости пленки; при этом $\alpha = \min(f_{1d})/\max(f_{1d}) \approx 0.5–0.87$. По-видимому, это обусловлено процессами одноосного сжатия монослоя и его переноса с поверхности воды на твердую подложку.

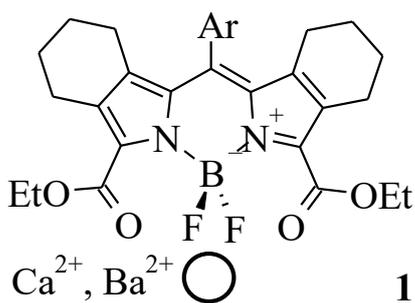
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.

БИС-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-ВОДИРУ. НЕИЗВЕСТНЫЙ РАНЕЕ МЕХАНИЗМ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ИОНАМ Ca^{2+} И Ba^{2+}

К.В. Тихомирова, А.В. Хорошутин, А.В. Анисимов

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

Синтезированы бордипириновые красители на основе арилзамещённых бис-циклогексано-диэтил дипирриндикарбоксилатов **1**, где арил – фенил (**1a**), 3,4-диметоксифенил (**1b**) и 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил (*m*-ил-бензо-15-краун-5) (**1c**). Исследованы их спектры поглощения в видимой области и спектры флуоресценции, а также влияние на эти спектры ионов щелочноземельных металлов. Показано, что, кроме чувствительности **1c** к ионам щелочноземельных металлов, обеспечивающейся известным в литературе механизмом фотоиндуцированного переноса электрона, наблюдается чувствительность всех соединений **1a-c** к ионам Ca^{2+} и Ba^{2+} , являющаяся следствием иного механизма. Этот сенсорный эффект проявляется как в спектрах флуоресценции (тушение флуоресценции, батохромное смещение



максимума испускания), так и спектрах поглощения (появление новой полосы в более длинноволновой области). Наличие взаимодействия подтверждено также спектрами ЯМР ^1H , ^{11}B и ^{19}F . По данным неэмпирических квантовохимических расчётов, минимальной потенциальной энергии отвечают конфигурации, где ион щелочноземельного металла расположен в «лунке», образованной карбонильными

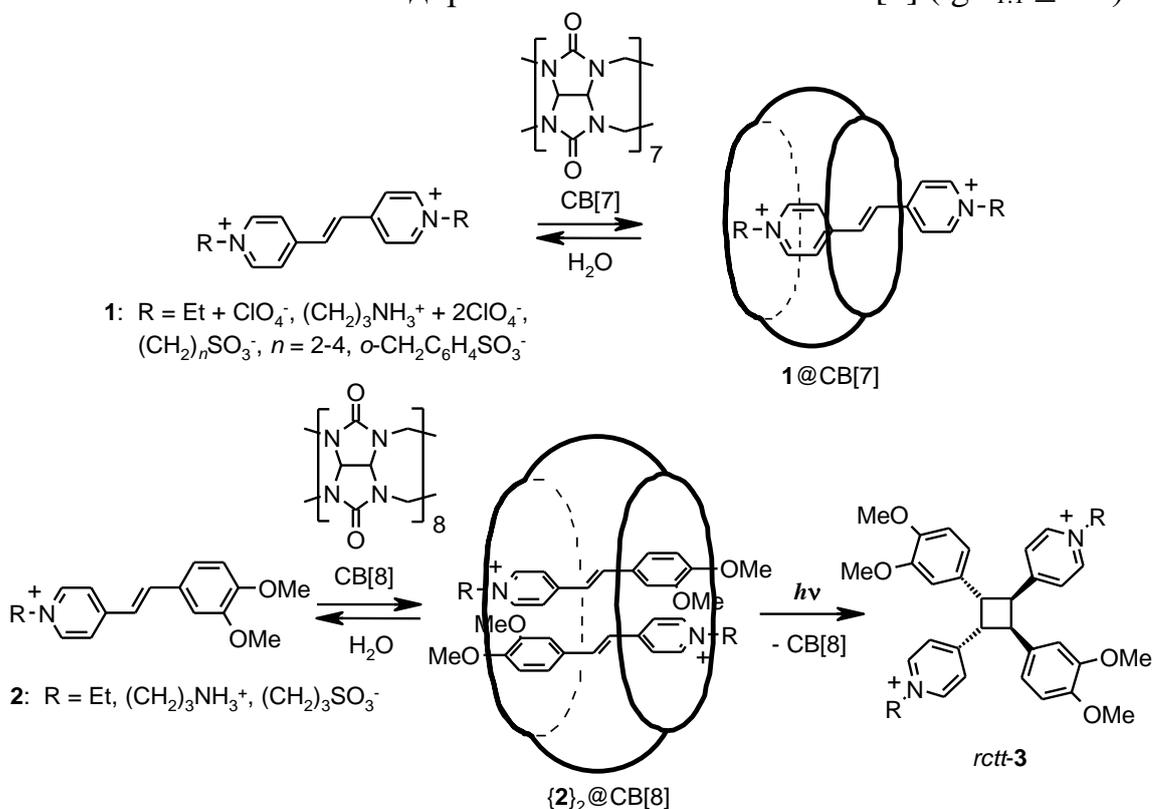
атомами сложноэфирных групп и атомами фтора фрагмента BF_2 . Найдено, что константы сродства ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} с «лунками» соединений **1a, c** приблизительно на два порядка меньше, чем с краун-эфирными фрагментами соединения **1c**. Сравнение геометрии исходных соединений (РСА аналогичных соединений, лит.) и комплексов (расчёт, данная работа) даёт возможность предположить, что оптический отклик связан с поворотом сложноэфирных групп по связи EtOOC -гетероцикл так, что в образующемся комплексе эти группы становятся в одну плоскость с фрагментом дипиририна.

ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗАСТИЛЬБЕНОВ С КУКУРБИТ[*n*]УРИЛАМИ И ИХ ФОТОХИМИЯ

А.И. Ведерников,¹ Н.А. Лобова,¹ Л.Г. Кузьмина,² С.К. Сазонов,¹
М.В. Алфимов,¹ С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, 119421 Москва, ул. Новаторов 7А-1
²ИОНХ РАН, 119991 Москва, Ленинский пр-т 31

Исследовано комплексообразование винилогов виологена **1** и стироловых красителей **2**, имеющих различные *N*-заместители, с кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*], *n* = 7, 8) методами ЯМР, UV-vis спектроскопии и РСА. В водном растворе CB[7] и плоские *транс*-изомеры **1** образуют устойчивые комплексы псевдоротаксанового типа **1**@CB[7] ($\lg K_{1:1} \geq 3.2$).



Красители *транс*-**2** и CB[*n*] также формируют псевдоротаксановые комплексы. При облучении растворов **2** и **2**@CB[7] наблюдается только обратимая *E-Z*-фотоизомеризация. В присутствии CB[8] красители **2** образуют би- и тримолекулярные комплексы ($\lg K_{1:1} \geq 4.0$ и $\lg K_{2:1} \geq 2.6$). Комплексы **{2}**₂@CB[8] подвергаются эффективной и стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием *rctt*-изомеров производных циклобутана **3**. CB[8] действует как фотоконтролируемый молекулярный ассемблер для циклобутанов. Изученные системы могут использоваться при создании фотоуправляемых молекулярных машин.

Работа получила финансовую поддержку РФФИ и Российской академии наук.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БЕНЗОДИТИАКРАУН-ЭФИРОВ

И. С. Зайцев ^а, М. С. Царькова ^а, С. Ю. Зайцев ^а,
С. К. Сазонов ^б, А. И. Ведерников ^б, С. П. Громов ^б

^а ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной
медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», Москва 109472, РФ;

^б Центр фотохимии РАН, Москва 119421, РФ

Исследование строения и свойств монослоев производных краун-эфиров (ПКЭ), содержащих фоточувствительные и ион-селективные фрагменты, является быстрорастущей областью современной науки. Такие пленки являются важными как для моделирования молекулярного распознавания и ионного транспорта в биомембранах, так и для создания ион-селективных наноматериалов с оптической детекцией.

В серии работ авторов данного сообщения показано, что дифильные фоточувствительные бензодитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиры способны образовывать стабильные нерастворимые монослои на дистиллированной воде и водных растворах, содержащих катионы тяжелых металлов (например, давления коллапса 31 мН/м для солей Hg²⁺). Путем измерения изотерм поверхностное давление – и поверхностный потенциал – площадь на молекулу ПКЭ показано, что катионы тяжелых металлов образуют комплексы с ПКЭ в монослое. Эти выводы подтверждены сравнительными измерениями Брюстеровского рассеяния и микроскопии на воде и различных водно-солевых субфазах. Кинетика изменений интенсивности спектров при фотоактивации монослоев краун-эфиров на воде и различных водно-солевых субфазах дает дополнительную информацию о взаимодействиях краун-эфира с катионом. Использование специальных полимерных матриц дает возможность обратимых изменений интенсивности спектров для смешанных монослоев краун-эфиров в присутствии катионов тяжелых металлов в водных растворах, что важно для создания сенсорных материалов. Авторы считают, что разработанный подход перспективен для создания наноматериалов с заданными свойствами, в частности - для детекции катионов тяжелых металлов оптическими методами.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ ОМС-5

Е.Н. Зарудная^а, С.Ю. Зайцев^а, А.И. Ведерников^б, С.П. Громов^б

^а ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, Москва 109472, РФ; ^б Центр фотохимии
Российской академии наук (ЦФ РАН), Москва 119421, РФ

Создание и исследование ультратонких ионоселективных пленок на основе краун-эфиров - быстро развивающаяся область физической химии, имеющая как фундаментальное, так и прикладное значение. Оптический молекулярный сенсор (ОМС) под номером 5 (рис. 1-а), синтезированный в ЦФ РАН, способен встраиваться в монослой липидов, участвует в молекулярном распознавании, селективно связываясь с ионами диаммония и катионами металлов, а также обладает особыми оптическими свойствами, которые изменяются при образовании комплекса.

В серии работ авторов данного сообщения было показано, что в смеси с липидами или жирными кислотами типа стеариновой (С18) ОМС-5 образует стабильные монослои на поверхности различных субфаз, в том числе, 1 мМ растворов перхлората калия, тетраметиламмония хлорида, 1,7-диаминогептан- и 1,3-диаминопропан дигидрохлорида.

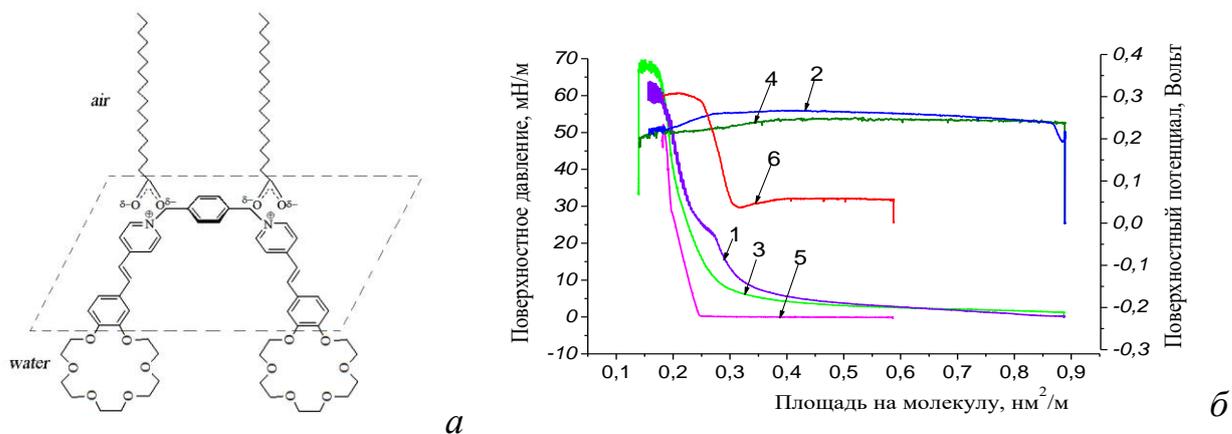


Рис. 1. Возможная структура комплекса для смеси ОМС-5(1мМ):С18(1мМ)=1:2, существующая в поверхностном слое, (а); изотермы поверхностного давления (1;3;5) и поверхностного потенциала (2;4;6) на субфазе 1мМ 1,3- диаминпропан дигидрохлорида (3;4); на дистиллированной воде (1;2) для исследуемой смеси ОМС-5:С18 и для чистой С18 на дистиллированной воде (5;6)

Эти выводы подтверждены измерением изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала для ОМС-5 в смешанных монослоях (рис. 1-б), спектральными исследованиями, сравнительными измерениями Брюстеровского рассеяния и микроскопии на воде и различных водно-солевых субфазах. Авторы считают, что разработанный подход перспективен для создания наноматериалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Минобрнауки РФ.

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

Е.А. Коваленко

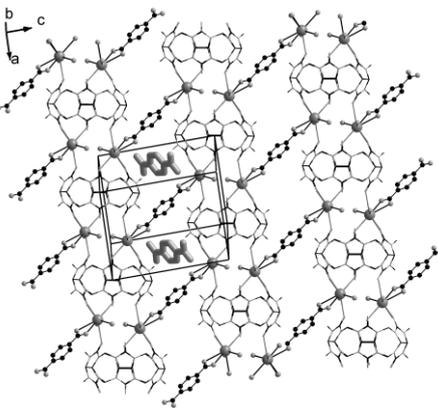
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Проведено изучение реакций хлорида бария, кукурбит[6]урилы (CB[6], $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12} \cdot 10H_2O$) и лиганда-линкера (терефталевой кислоты, H_2bdc) в водных, органических и смешанных растворах, варьировались pH и температура.

Супрамолекулярные соединения: цепочечного типа $Ba_2CB[6](m-OH)_2(t-H_2O)_6(bdc) \cdot 37H_2O$ (I), сетка $\{Ba_2(H_2O)_6(C_3H_2COO)_2CB[6]\}(C_3H_2COO)_2(H_2O)_{12}$ (II) и двухпалубный сэндвич с островной структурой $Ba_2(H_2O)_9(dmfbdc)CB[6] \cdot 0.5bdc \cdot 0.25H_2bdc \cdot 12.5H_2O$ (III) получены в результате нагревания ($95^\circ C$) в течение 12 часов водного раствора $BaCl_2$, H_2bdc и CB[6] в присутствии Net_3 . Соединения получены впервые, охарактеризованы методами рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии.

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

Итак, показана возможность использования супрамолекулярного подхода для выделения координационных полимеров на основе комплекса бария и CB[6] из водных растворов.



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДВУХПАЛУБНОГО КОМПЛЕКСА КРАУНЗАМЕЩЁННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ

И.Н. Мешков, Ю.Г. Горбунова, В. В. Арсланов, М. А. Калинина

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва, e-mail: pcss_lab@mail.ru

В настоящее время одной из главных задач химии наноразмерных устройств и их элементов является разработка подходов к программируемой сборке супрамолекулярных объектов с использованием самоорганизации как базового принципа. В данной работе впервые осуществлена супрамолекулярная сборка ультратонких пленок краунзамещённого фталоцианината церия с наночастицами золота, иммобилизованными на их поверхности. Каждый элемент планарной системы представляет собой стопку, собранную из молекул комплекса, ориентированных параллельно поверхности твердой подложки. Способность центрального иона церия проявлять две стабильные степени окисления и изменять их под воздействием внешних факторов позволяет регулировать межпалубное расстояние в металлокомплексе и таким образом влиять на физико-химические и оптические свойства ансамбля.

Соседние молекулы в стопке связываются друг с другом благодаря образованию сэндвичевых комплексов ионов K^+ с 15-краун-5-эфирными кольцами соседних двухпалубных молекул. Иммобилизация наночастиц золота диаметром 20 нм на поверхности планарного ансамбля осуществляется путем их адсорбции из цитрат-стабилизированного гидрозоля золота. Сборка супрамолекулярного ансамбля осуществлялась в несколько этапов.

Таким образом, получены следующие результаты:

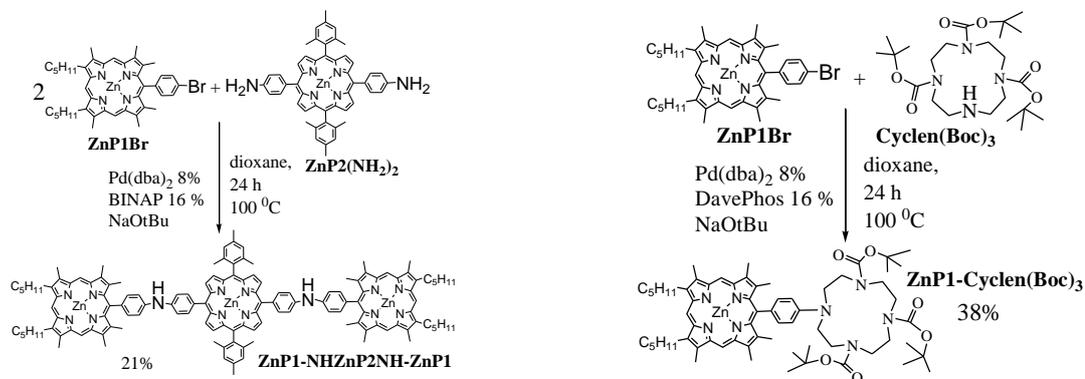
1. Выявлено влияние концентрации K^+ в субфазе на агрегацию молекул комплекса и установлено, что связывание ионов металла монослоем существенно облегчает ассоциацию.
2. Впервые получены плотноупакованные темплатные монослои бис-15-краун-5-фталоцианината церия на твёрдой подложке с параллельной ориентацией молекул комплекса относительно поверхности.
3. Впервые реализована послойная сборка планарного ансамбля на основе исследуемого комплекса с помощью K^+ -индуцированной агрегации. Методами атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии подтверждена однородность и упорядоченность получаемой системы.
4. Осуществлена иммобилизация наночастиц золота на поверхности многослойной супрамолекулярной матрицы.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ПОРФИРИНОВ С ПОМОЩЬЮ ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4.
e-mail: silwija@mail.ru

Катализируемые палладием реакции кросс-сочетания нашли своё применение в химии порфиринов как один из наиболее перспективных методов получения сложных порфириновых архитектур (димеров, олигомеров, гетероядерных диад и т.д.). Наша работа посвящена исследованию Pd-катализируемой реакции аминирования по Бухвальду-Хартвигу бромзамещенных порфиринов полициклическими аминами и аминопорфиринами, в результате которой, соответственно, образуются конъюгаты порфиринов с азамacroциклами и олигомеры порфиринов. В частности, из 5-(4-бромфенил)-3,7,12,13,17,18-гексаметил-2,8-ди(н-пентил)порфиринатоцинка (**ZnP1Br**) и 5,15-(4-аминофенил)-10,20-димезитилпорфиринатоцинка (**ZnP2(NH₂)₂**) в присутствии катализатора Pd(dba)₂/BINAP был получен гетеропорфириновый тример **ZnP1-NHZnP2NH-ZnP1**.



Циклен-порфириновая диада **ZnP1-Cyclen(Boc)₃** была синтезирована при взаимодействии три-*Boc*-замещённого циклена с **ZnP1Br**. После замены *Boc* на диэтилацетамидную группу были получены хелатирующие циклен-порфириновые лиганды (**H₂P1-Cyclen(DEAcAm)₃**), способные образовывать устойчивые гетерометаллические комплексы.

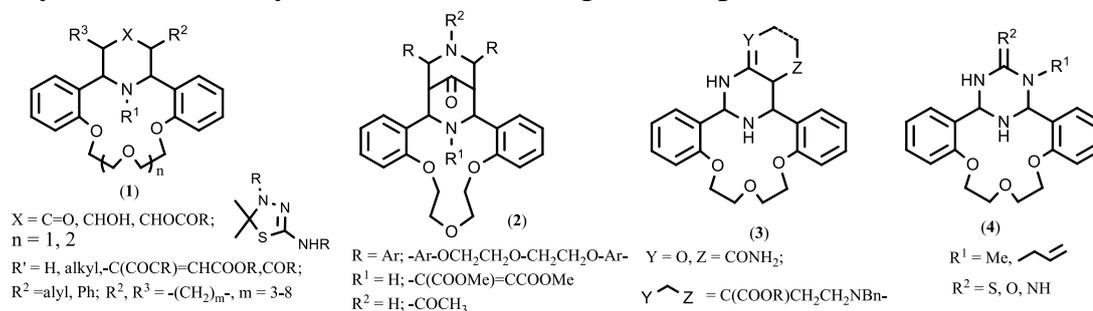
Авторы благодарят за финансовую поддержку работы Российскую академию наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»), РФФИ (грант № 11-03-12160-офи-м-2011) и Министерство образования и науки РФ.

WIDENING THE SCOPE OF THE PETRENKO-KRITCHENKO REACTION: PREPARATION OF CROWN ETHERS

Truong Hong Hieu^{1*}, Le Tuan Anh^{2*}, A. N. Levov¹, A. T. Soldatenkov¹

¹Peoples' friendship university of Russia, Moscow, 117198 Mikluho-Maklaya, 6, email: honghieutruong2102@yahoo.com.vn, ²Department of pharmaceutical chemistry, faculty of chemistry, Vietnam national university, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam, email: lta@vnu.edu.vn.

Seven year ago we began our research in the field of crown ethers chemistry with the main idea to introduce different subunits of the heterocyclic nature in the polyether macrocycle. Why so? Because crown ethers were mostly used as ligands to trap metal ions, and almost none of them were so far reported to have any therapeutic effect. So we decided to design such azacrown ether molecules which include small nitrogen heterocyclic moieties, which could generate or to enhance the useful biological activity potential in such macrocyclic derivatives. To achieve this goal chemically we have chosen the classical Petrenko-Kritchenko method of piperidone ring construction. Modifying it by using bis(2-formylphenoxy)-3(6)-oxaalkanes (instead of ArCHO), different ketones, amides and ureas with ammonia we succeeded to synthesize by this multicomponent method four new group of aza-14(17)-crown-4(5) ethers (**1-4**) [1-4]. The structures of all the compounds were virtually bioscreened by Internet PASS Program [<http://195.178.207.233/PASS>].



REFERENCES

1. Khim. Geterotsykl. Soedin., 139 (2006); 784 (2008); 1747 (2009); 1583 (2011); 1586 (2011). [Chem. Heterocycl. Comp., 42, 125 (2006); 44, 624 (2008) 45, 1406 (2009); 47, 1305, 1307 (2011)].
2. Mendeleev Commun. 16, 35 (2006).
3. Zh. Org. Khim., 44, 457 (2008); 44, 1688 (2008), 47, 760 (2011); [Russ. J. Org. Chem., 44, 463, 1665 (2008); 47, 766 (2011)];
4. Acta Cryst. E67, o1128 (2011); E68, o1386 (2012); E68, o1588 (2012).

*We thank the Vietnam Nation University (Grant QG 11.09) for the financial support.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Соколов М.Е., Войциховская С.А.

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

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

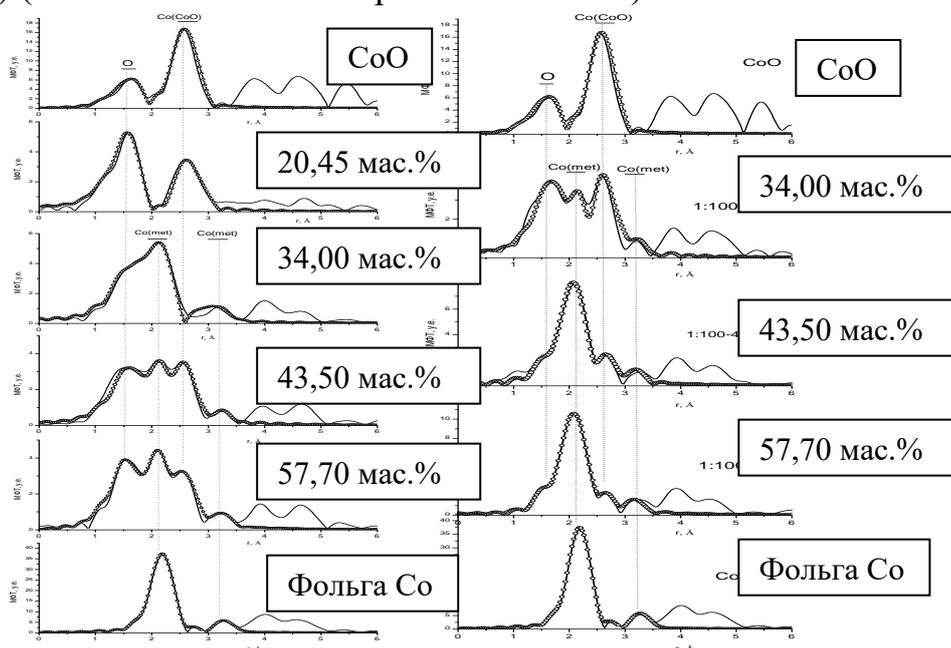


Рис.1. МФТ EXAFS CoK-краев поглощения образцов кобальтсодержащих нанокompозитных полимерных материалов: (а) – сополимер АК : ЭМА - 1:10, (б) - сополимер АК : ЭМА - 1:100.

Установлено, что наночастицы кобальта имеют структуру «металлическое ядро - оксидная оболочка», а вариации оксидной и металлической составляющей определяются количеством карбоксильных групп в цепи полимера, а также количеством вводимого при синтезе наночастиц кобальта (табл.1).

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

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

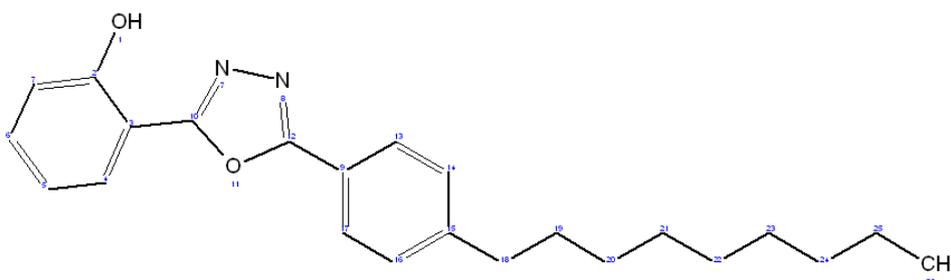
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕНТТ НА ОСНОВЕ 3-[5-(3-НОНИЛФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСИДИАЗОЛ-2-ИЛ]-ФЕНОЛ

Репина И.Н.¹, Соколов М.Е.¹, Михайлов И.Е.²,

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, arhiiren@inbox.ru

В настоящее время внимание многих исследователей сосредоточено на создании высокоэффективных органических электролюминесцентных источников света на основе организованных молекулярных систем. Ранее в Южном научном центре РАН были изучены люминесцентные свойства 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенол в растворе.



Цель настоящей работы заключалась в получении ПЛБ на основе 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенола и изучении их люминесцентных свойств.

Особенностью всех изотерм сжатия монослоев 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенола, явилось отсутствие выраженного коллапса монослоя, при достаточно высоких значениях поверхностного давления, что позволяет отнести их, к так называемому, L2 типу. Подобное поведение монослоя, вероятно, связано со структурой молекулы **L**, а именно наличием в ней массивной головной группы. В процессе сжатия монослоя, молекулы в нем укладываются в шахматном порядке, что приводит к его перестройке. Анализ изотерм сжатия монослоев позволил установить оптимальные параметры получения истинного монослоя Ленгмюра необходимых для качественного нанесения ПЛБ.

Полученные 2, 4 и 6-ти слойные ПЛБ 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенола эффективно люминесцирует в области 400 нм. При этом максимум полосы люминесценции ПЛБ лежит в области 400 нм, что соответствует полосе испускания 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенола в растворе. Необходимо отметить, что полоса испускания ПЛБ более узкая, чем в растворе, что вероятно связано с отсутствием взаимодействия молекул 3-[5-(3-нонилфенил)-1,3,4-оксидиазол-2-ил]-фенола в ПЛБ с молекулами растворителя.

ПОЛУЧЕНИЕ 2D УПОРЯДОЧЕННЫХ АСАМБЛЕЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Репина И.Н., Соколов М.Е.

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

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

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

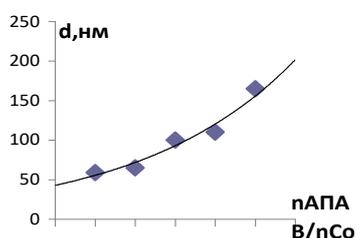


Рис.1. Зависимость диаметра частиц от молярного соотношения $\text{StNa}/\text{Co}^{2+}$

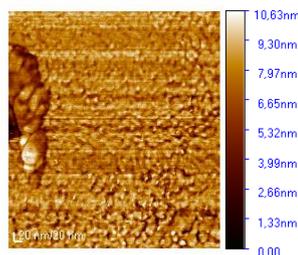


Рис.2. Топология пленки ЛБ наночастиц кобальта

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Batat P. 58
 Boguslavskii E. 75
 Burdukov A. 75
 Chegel V.I. 12
 Eltsov I. 75
 Gromov S.P. 20
 Ivanov D.A. 20
 Jonusauskas G. 10, 58
 König B. 34
 Le Tuan Anh 112
 Levov A.N. 112
 Lonin I.S. 29
 Marciniak L. 85
 Moroté F. 103
 Pervukhina N. 75
 Petrov N.Kh. 20
 Ponomarev G.V. 29
 Sauerwein Y. 34
 Soldatenkov A.T. 112
 Truong Hong Hieu 112
 Tsivadze A.Yu. 29
 Vedernikov A.I. 20
 Vershinin M. 75
 Voloshin Y.Z 75
 Volov A.N. 29
 Zamilatskov I.A. 29
 Авакян В.Г. 104
 Агафонова М.Н. 24, 50
 Агеева Т.А. 35
 Албантова А.А. 25, 91
 Алексеева О.М. 25, 91
 Алфимов М.В. 5, 7, 21, 45, 104, 106
 Андреев М.В. 11, 94
 Андреев В.Н. 36
 Аникин А.С. 43
 Анисимов А.В. 89, 105
 Антипин М.Ю. 8
 Антипин И.С. 24, 50
 Арсланов В.В. 9, 28, 31, 33, 34, 40, 55, 58,
 64, 65, 103, 110
 Аунг Мьо Ту 26, 70
 Бабайлов С.П. 27
 Багатурьянц А.А. 77, 86
 Баулин В.Е. 56, 71, 76, 83, 85
 Баулин Д.В. 83
 Белецкая И.П. 19, 111
 Березин Д.Б. 41, 57
 Бессмертных А.Г. 32, 33
 Бинюков В.И. 25, 48, 91
 Бирин К.П. 64, 65, 72, 73, 74
 Бобылева А.А. 89
 Богданова Л.Б. 28
 Бодрин Г.В. 26, 70, 93
 Брагина Н.А. 79, 80, 81
 Браун А.В. 100
 Бурдуков А.Б. 78
 Бурлакова Е.Б. 25
 Буслаева Т.М. 86
 Бывшева И.И. 51, 93
 Валиотти А.Б. 61
 Ванников А.В. 42, 82
 Вацадзе С.З. 16
 Ващенко А.А. 85
 Ведерников А.И. 5, 7, 45, 77, 86, 95, 96,
 104, 106, 107, 108
 Вершинин М.А. 78
 Войциховская С.А. 59, 113
 Воронина Л.В. 21
 Ворошилина А.О. 11, 94
 Галкина Е.Н. 71
 Герасько О.А. 15
 Гиляр Р. 32, 33
 Глаголев Н.Н. 39
 Глазова Ю.А. 89
 Голошапов А.Н. 25
 Гольдшлегер Н.Ф. 76
 Горбунова Ю.Г. 17, 32, 42, 46, 65, 72, 73
 74, 82, 110
 Горюнов Е.И. 26, 51, 70
 Горюнова И.Б. 26, 51, 70
 Градова М.А. 97
 Грин М.А. 14
 Гришина А.Д. 42
 Громов С.П. 5, 7, 45, 77, 86, 95, 96, 99,
 104, 106, 107, 108
 Гуляев А.М. 39
 Данде Ф. 84
 Дмитриева С.Н. 77, 86
 Долгушин Ф.М. 30
 Дубас А.Л. 31
 Душенко Г.А. 38
 Ежов А.В. 81
 Ельцов И.В. 78
 Емец В.В. 36
 Енакиева Ю.Ю. 32, 42
 Ермакова Е.В. 33
 Жамойтина А.И. 34
 Жданов А.П. 79
 Жданова К.А. 79, 80, 81
 Жижин К.Ю. 79
 Заиков Г.Е. 48
 Зайцев И.С. 107

Зайцев С.Ю. 60, 107, 108
 Зарудная Е.Н. 108
 Золотаревский В.И. 82
 Иванова И.С. 71
 Ионова И.В. 21
 Исакова А.А. 82
 Исламова Р.М. 35, 92
 Калашникова И.П. 76, 83
 Калинина М.А. 31, 34, 110
 Кальченко В.И. 50
 Камарова К.А. 73, 74
 Каримов Д.Р. 57
 Клименко Л.С. 47
 Ключев А.Л. 36
 Коваленко Е.А. 15, 109
 Коваленко О.В. 71
 Козлов А.В. 37
 Койфман О.И. 35, 92
 Колоколов Ф.А. 38, 100
 Колядина Н.М. 84
 Коновалов А.И. 24, 50
 Коновалова Н.В. 39
 Копосова Е.А. 66
 Костина Ю.В. 82
 Котова О.В. 85
 Коцюба В.Е. 84
 Кременцова А.В. 25
 Крестьянинов М.А. 57
 Кривенко Т.В. 42
 Кудрик Е.В. 6
 Кузьмина Л.Г. 5, 7, 45, 77, 86, 95, 96, 106
 Кузьмина Н.П. 85
 Куранова Ю.С. 40
 Курчавов Н.А. 77, 86
 Кустов А.В. 57
 Кучеренко П.Н. 87
 Кушан Е.В. 11, 94
 Лазарева Н.В. 41
 Лапкина Л.А. 82
 Ларюшкин А.С. 42
 Лебедева В.С. 88
 Лившиц В.А. 21
 Лизунов А.В. 43
 Лобанов А.В. 44, 97
 Лобова Н.А. 45, 106
 Луковская Е.В. 89
 Мартынов А.Г. 46
 Мартьянов Т.П. 47
 Мастакова А.В. 90
 Матвеева А.Г. 26, 51, 70
 Матиенко Л.И. 48
 Мешков И.Н. 110
 Миль Е.М. 25, 48, 91
 Миронов А.Ф. 13, 14, 79, 80, 81, 88
 Михайлов И.Е. 38, 114
 Михайлов М.С. 49
 Михалицына Е.А. 19, 36, 111
 Мосолова Л.А. 48
 Мостовая О.А. 50
 Мударисова Р.Х. 92
 Наинг Мин Тун 51, 93
 Назаров В.Б. 104
 Назарова С.В. 35, 92
 Нефедова И.В. 11, 94
 Нефедов С.Е. 11, 94
 Никифоров А.С. 95
 Нифантьев Э.Е. 26, 51, 70, 93
 Ощепков А.С. 52
 Ощепков М.С. 52
 Панченко П.А. 28, 52, 53
 Пасечник М.П. 70
 Подвальная Н.М. 96
 Пятова Е.Н. 71
 Разина В.С. 97
 Райтман О.А. 40, 54, 55
 Репина И.Н. 114, 115
 Репина Т. И. 55
 Решетников Р.И. 14, 98
 Рудой В.М. 103
 Рузиев Р.Д. 88
 Савельев В.В. 42
 Савин И.В. 99
 Савко М.А. 39
 Сазонов С.К. 99, 106, 107
 Сальников Д.С. 87
 Сафиуллина А.М. 26, 51, 70, 93
 Севастьянова Н.А. 56
 Селектор С.Л. 9, 28, 58, 65, 102, 103,
 Семенов А.А. 43
 Серов И.Н. 57
 Сидоренко Н.И. 86
 Силантьева Д.А. 58
 Синегрибова О.А. 26, 70
 Смирнов П.Р. 57
 Собур А.Ю. 100
 Соваж Ж.-П. 46
 Соколов М.Е. 59, 113, 114, 115
 Солдатенков А.Т. 84
 Соловьева А.Б. 39
 Соловьева Д.О. 60
 Старикова А.А. 61
 Старикова Т.А. 101
 Стойков И.И. 24, 50
 Стужин П.А. 18, 37, 49

Стучебрюков С.Д. 102
Сухов В.М. 103
Тихомирова К.В. 105
Тюрин В.С. 19, 36, 111
Тюрин Д.Н. 62
Уварова М.А. 11, 94
Уварова В.С. 80
Ушаков Е.Н. 5, 47, 99
Федин В.П. 15
Федорова О.А. 28, 40, 89,
Федоров Ю.В. 89
Фомина М.В. 95, 96, 104
Фрейдзон А.Я. 77, 86
Хорошилов А.В. 43
Хорошутин А.В. 105
Царькова М.С. 107
Цивадзе А.Ю. 4, 32, 42, 46, 56, 65, 71, 72,
73, 74, 76, 83, 85
Ципровский А.Г. 98
Черняк А.В. 76
Чугунов В.Н. 72
Чуракова М.В. 77
Шепель Н.Э. 63
Шерстнева Т.А. 64
Шибасева К.С. 50
Шибряева Л.С. 25
Шокуров А.В. 65
Штерн К. 32
Шуваев С.В. 85
Шувалова Т.В. 98
Шумилова Г.И. 66, 101
Шухто О.В. 41
Щербина А.А. 67
Ящук Ю.П. 19

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	23
Стендовые доклады.....	69
Алфавитный указатель.....	117

IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. 17 – 21 сентября 2012 г. Туапсе. 122 с.

Сборник тезисов докладов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2012

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Силантьева Д. А.