

**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 РАН
Кубанский Государственный Университет**



**VI Международная конференция по
физической химии краун-соединений,
порфиринов и фталоцианинов**

5 сентября – 9 сентября 2016 г.

ТУАПСЕ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
VI Международной конференции по физической химии
краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН **А.Ю. Цивадзе** (ИФХЭ РАН, Москва) - **председатель**
д.х.н., профессор **В.В. Арсланов** (ИФХЭ РАН, Москва) - **заместитель председателя**
д.х.н., профессор **Ю.Г. Горбунова** (ИФХЭ РАН, Москва) - **заместитель председателя**
д.х.н. **С.Л. Селектор** (ИФХЭ РАН, Москва) - **ученый секретарь**
академик РАН **М.В. Алфимов** (ЦФ РАН, Москва)
член-корр. РАН **И.С. Антипин** (КГУ, Казань)
академик РАН **И.П. Белецкая** (МГУ, Москва)
член-корр. РАН **С.П. Громов** (ЦФ РАН, Москва)
д.х.н. профессор **С.З. Вацадзе** (МГУ, Москва)
prof. **Guilard 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 КазНЦРАН, 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 РАМН, Москва)
академик РАН **О.Г. Синяшин** (ИОФХ РАН, Казань)
член-корр. РАН **В.П. Федин** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. О.А. Райтман (ИФХЭ РАН, Москва)	к.х.н. Р.Р. Хасбиуллин (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Ф.А. Колоколов (КубГУ, Краснодар)	к.х.н. А.Л. Клюев (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. М.Е. Соколов (КубГУ, Краснодар)	к.х.н. А.В. Шапагин (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.А. Щербина (ИФХЭ РАН, Москва)	Н.Н. Барышев (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.В. Шокуров (ИФХЭ РАН, Москва)	

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цивадзе А.Ю.

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

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.

ПОРФИРИНЫ И ФТАЛОЦИАНИНЫ – СТАРЫЕ КРАСИТЕЛИ, НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Горбунова Ю.Г.^{a,b}

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

*^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ле-
нинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия*

В работе приводится обзор современных данных по перспективам использования тетрапиррольных соединений в инновационных материалах нового поколения. Особое внимание будет уделено материалам био-медицинского применения, компонентам нелинейной оптики, катализа и фотокатализа, материалам для фотоники и сенсорики, в том числе и гибридным органо-неорганическим материалам.

В докладе будут использованы как данные, полученные в научной группе автора доклада, так и материалы, представленные в июле 2016 года на международной конференции по химии порфиринов и фталоцианинов в Нанкине (ICPP-9).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 14-13-01373.

МАГНИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАПИРРОЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ, КООРДИНАЦИОННЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лобанов А.В.

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

Интерес к магниевым комплексам тетрапирролов (MgTP) связан с важностью их свойств в природе (в случае хлорофилла (Хл), бактериохлорофилла и родственных соединений) и с перспективой использования синтетических представителей MgTP в фотомедицине, фотокатализе, фотовольтаике.

В докладе рассматриваются результаты сравнительного анализа электронных, агрегационных, координационных и фотохимических свойств магниевых комплексов хлоринов и фталоцианинов с помощью физико-химических методов и квантово-химических расчетов. Особое внимание уделено выявлению кинетических особенностей фотосенсибилизированной MgTP генерации $^1\text{O}_2$ и установлению механизма взаимодействия $^1\text{O}_2$ с MgTP. Обнаружено, что координирование гистидина приводит к изменению излучательных и безызлучательных характеристик Хл и уменьшению энергетического расщепления (T_1-S_0) до значения 0.82 эВ, недостаточного для спиновой конверсии кислорода.

Показано, что MgTP проявляют фотохимическую активность в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 . В случае мономолекулярной формы MgTP образование H_2O_2 происходит с участием $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, и $\text{O}_2^{\cdot-}$. Активность MgTP зависит от его микроокружения и от pH системы. Агрегаты MgTP не фотосенсибилизируют образование $^1\text{O}_2$, однако проявляют активность в передаче электрона на кислород, что также приводит к накоплению H_2O_2 . Кроме того, MgTP способны выступать донорами электронов для восстановления H_2PO_4^- с последующим элиминированием атома водорода в среду. Получены водорастворимые супрамолекулярные комплексы фталоцианината магния на основе наноразмерного кремнезема и поли-N-винилпирролидона и установлена их фотохимическая активность в генерации синглетного кислорода. Проведена сравнительная характеристика эффективности их фотодинамического воздействия с использованием экспериментальной модели на основе мезенхимных стромальных клеток.

Существенная зависимость фотохимических свойств MgTP от их агрегации и координационных эффектов может быть основой для получения фоточувствительных материалов с заданными свойствами.

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

ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК: ОБМЕН ЛИГАНДАМИ И ДИНАМИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Зенькевич Э.И.¹, Ступак А.П.², фон Борцисковски К.²

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

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

³*Институт физики Технического университета Хемнитца, Германия*

К настоящему времени формирование и исследование спектральных и энергетических свойств гетерогенных наноансамблей на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) различной морфологии и функциональных органических молекул различной природы представляет интерес как с научной точки зрения, так для разработки устройств и прототипов различного назначения, перспективных в нанотехнологии (нанолектроника, наносенсорика, нанофотовольтаика) и нанобиомедицине (доставка лекарств, наномаркеры, биозондирование и т.д.). В этом плане важной задачей является выбор оптимальных условий для формирования наноансамблей «КТ–органический краситель» и исследование процессов взаимодействия КТ и молекул органических соединений, формирующих оптический отклик в наноустройствах.

Мы показали, что в решении этих вопросов весьма плодотворным оказывается комбинированный подход, сочетающий эксперименты, выполненные для растворов КТ и наноансамблей «КТ–порфирин», и спектрально-кинетические исследования, проведенные как для одиночных КТ, так и для одиночных наноансамблей, фиксированных на кварцевой или кремниевой подложке. Установлено, что присоединение (за счет координационных взаимодействий) молекул порфиринов на поверхность ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS в условиях динамического обмена лигандами приводит к формированию новых поверхностных состояний, определяющих эффективные каналы безызлучательной релаксации экситонного возбуждения КТ. Свойства поверхностных состояний существенно зависят от температуры и чувствительны к фазовой перестройке слоя молекул стабилизатора. Наши данные свидетельствуют о том, что тушение фотолюминесценции КТ одними и теми же молекулами тетрапиридилпорфирина при одинаковых молярных отношениях возрастает с уменьшением диаметра КТ и обусловлено двумя основными процессами – переносом энергии КТ→порфирин и туннелированием электрона в условиях квантового ограничения и последующим захватом поверхностной ловушкой. С учетом анализа эффектов «блинkinга» интенсивностей одиночных КТ обоснована спектральная и временная динамика изменения свойств поверхностных состояний для КТ и наноансамблей при изменении температуры в диапазоне 77-295 К.

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

CHEMICAL SENSORS EMPLOYING FAST ELECTRONIC PROCESSES IN (SUPRA)MOLECULAR SYSTEMS

Jonusauskas Gediminas

Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University,

351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

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

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

The efficiencies of functional processes (electron transfer, energy transfer, geometry changes) in most cases are related to their rate, since the losses of the population towards competitive side reactions and relaxation channels can reduce significantly the efficiency of desired processes and at worst can destroy the molecular systems. Ultrafast spectroscopies are one of the best tools to reveal all relaxation pathways from excited states and to propose the solutions to block parasite reactions thus enhance desired functionalities.

In this report, I will present numerous applications of practical value we continue to develop exploiting photoinitiated electronic processes in molecular and supramolecular systems. Since molecular association affects the energies of electronic levels, chemical recognition is among the most natural applications exploiting the energy and electron transfer in these supramolecular compounds [1]. As well as chemical sensing when energy or electron transfer is present but also photocatalytic processes can be initiated [2], singlet oxygen generation can be obtained [3], excited state lifetime can be spectacularly increased [4], etc.

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

1. P.A. Panchenko, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova, G. Jonusauskas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 22749-22757.

2. L. Harmand, S. Cadet, B. Kauffmann, L. Scarpantonio, P. Batat, G. Jonusauskas, N.D. McClenaghan, D. Lastécouères, J.-M. Vincent. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51, 7249-7253.

3. P. Batat, M. Cantuel, G. Jonusauskas, L. Scarpantonio, A. Palma, D.F. O'Shea, N.D. McClenaghan. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115, 14034-14039.

4. Y. Leydet, D.M. Bassani, G. Jonusauskas, N.D. McClenaghan. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 8688-8689.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ

Стужин П. А.

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

В лекции рассматриваются особенности кислотно-основных свойств различных классов тетрапиррольных макрогетероциклов – собственно порфиринов, мезо-азапорфиринов, фталоцианинов, и их гетероциклических аналогов, которые являются приметором уникальных сопряженных многоцентровых амфолитов [1-3].

Показаны возможности применения различных экспериментальных и теоретических методов для обнаружения и изучения строения различных кислотно-основных форм, количественных характеристик кислотности и основности макроцикла. На конкретных примерах продемонстрировано влияние на кислотно-основные свойства различных структурных факторов (мезо-азазамещения, бензо- и гетероциклического аннелирования, введения различных периферических заместителей, в т.ч. пергалогенирования). При этом наряду с давно известными данными представлены результаты недавних исследований строения кислотно-основных форм тетрапиррольных макроциклов.

Автор благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (16-03-01048).

Литература:

1. Stuzhin, P. A.; Khelevina, O. G.; Berezin, B. D. Azaporphyrins: acid-base properties. In: *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Volume 4/edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever. New York: VCH Publishers, Inc., **1996**. P. 19-79.
2. Stuzhin, P. A. Azaporphyrins and phthalocyanines as multicentre conjugated ampholites. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, 3(6/7), 500-513.
3. Stuzhin, P. A. Theoretical AM1 study of acidity of porphyrins, azaporphyrins and porphyrazines. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, 7(11 & 12), 813-832.

ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В 3D И 2D СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Селектор С.Л., Шокуров А.В.

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

В докладе изложен обзор современных представлений о таутомерных превращениях в трёхмерных (растворы, кристаллы) и двумерных (монослои и ультратонкие плёнки) системах и движущих силах, вызывающих и контролирующих такие превращения.

Анализ литературных данных показывает, что редокс-изомеризацию можно рассматривать как преобразование энергии внешних воздействий в свободную энергию системы. Это, во-первых, указывает на потенциальную применимость таких систем в энергетических устройствах, а, во-вторых, позволяет предположить, что любое физическое воздействие, способное изменить внутреннюю энергию (энтропию) системы, склонной к редокс-изомеризации, может стать фактором, индуцирующим процесс внутримолекулярного переноса электрона.

В целой серии публикаций продемонстрирована идентичность редокс-изомеров, получаемых в результате различных внешних воздействий на одну и ту же систему. В свете этого задача поиска новых управляющих сигналов приобретает не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Для 3D систем редокс-изомерия под действием внешнего давления описана в литературе для нескольких комплексных соединений. В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое, что позволяет отнести эти процессы к механохимическим превращениям.

В докладе приведены результаты исследования редокс-переходов в монослоях и плёнках краун-замещённых бис-фталочианинатов лантанидов с переменной валентностью – церия и иттербия. Исследования проводились с помощью целого ряда современных физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: гранты № 16-03-00538 А и 16-29-05284 офи_м

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MS-ESI ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВ

Белых Д.В.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48.*

В настоящее время при проведении фундаментальных исследований и решении прикладных задач синтезируется огромное количество новых порфириновых соединений и их аналогов, причем синтез осуществляется как путем построения макроцикла из различных производных пиррола, так и при химической модификации природных макрогетероциклов, прежде всего хлорофилла и гема. Вне зависимости от способа синтеза и целей, с которыми этот синтез проводился, всегда необходимо решить задачу исчерпывающего доказательства строения полученного соединения с использованием комплекса физико-химических методов. Неотъемлемой частью решения этой задачи является определение относительной молекулярной массы исследуемого соединения (M_r). В настоящее время для определения M_r в большинстве случаев используется масс-спектрометрия. Использование масс-спектрометрии в сочетании с другими физико-химическими методами (ЯМР, UV-Vis, ИК спектроскопия, PCA), позволяет получить и другую полезную структурную информацию. Для исследования порфиринов и их аналогов методом масс-спектрометрии в той или иной степени используются все основные варианты ионизации, разработанные к настоящему времени (электронный удар (МС-ЭУ), химическая ионизация (МС-ХИ), бомбардировка быстрыми атомами (FAB-MS), матричная лазерная десорбционная ионизация, МЛДИ (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI), ионизация в электроспрее (Electrospray Ionization, ESI)). Основным и наиболее универсальным масс-спектрометрическим методом исследования порфиринов и их аналогов является МЛДИ. Метод ионизации в электроспрее (ESI) относительно редко используется для исследования порфириновых соединений. В то же время, использование MS-ESI позволяет решать задачи, решение которых затруднительно или невозможно при использовании других вариантов ионизации. Однако специфика этого метода ионизации накладывает определенные ограничения на его использование и она обязательно должна учитываться при интерпретации полученных результатов.

В настоящей лекции будут коротко изложены основные принципы ионизации в электроспрее (MS-ESI), на конкретных примерах будут продемонстрированы особенности использования MS-ESI для установления строения порфириновых соединений, преимущества этого метода ионизации, а так же ограничения его применения.

ФОТОН-КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ- ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ И НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Булавченко А.И.

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

«Истинные» растворы в реальной химии встречаются довольно редко. Тем более в последнее время внимание химиков привлекают довольно сложные молекулы с большим числом самых разнообразных функциональных групп. Такие молекулы в результате сильного взаимодействия между собой, или с растворителем склонны к ассоциации. К сожалению, этому явлению посвящается незначительное число публикаций. Между тем информация о структурных трансформациях в растворах может быть весьма полезной и должна учитываться при рассмотрении механизмов реакций и процессов формирования функциональных материалов. В случае гидро- и органонолей наночастиц ситуация более благоприятная. «Размерный» эффект является определяющим фактором и дисперсионному анализу систем с наночастицами уделяется самое серьезное внимание.

Методы, основанные на светорассеянии, эффективны для определения размеров самых разнообразных ассоциатов и частиц в жидких средах. Статическое (релеевское) светорассеяние дает возможность определить радиус инерции частиц, однако при этом требуется знание показателя преломления частицы. Проблема изящно обходится с помощью флуктуационной теории Мандельштамма. В подходе Дебая, разработанном на ее основе, используется экспериментально более доступный параметр – производная показателя преломления дисперсии по концентрации частиц.

Развитие микроэлектроники и появление высокочувствительных лавинных фотодетекторов позволило показать, что интенсивность светорассеяния (базовый сигнал в методах светорассеяния) имеет сложную флуктуационную природу. Итальянский физик Пекора связал флуктуации света с броуновским движением частиц. Так появилась фотон-корреляционная спектроскопия (динамическое рассеяние света). Из временной зависимости автокорреляционной функции определяется коэффициент диффузии, а из него по уравнению Стокса-Эйнштейна рассчитывается эффективный гидродинамический радиус частиц. Метод прямой, не требует никаких калибровок.

В докладе рассмотрены различные примеры использования фотон-корреляционной спектроскопии в реальных химических системах, проведено сопоставление с другими методами дисперсионного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00080).

ЗАМЕЩЁННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Басова Т.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: basova@niic.nsc.ru

Развитие новых методов и поиск новых материалов для создания активных слоев сенсоров для определения токсичных веществ в воде и воздухе является актуальной задачей. Фталоцианины находят широкое применение в качестве активных слоев различных сенсорных устройств. В литературе представлено большое число работ, в которых фталоцианины значительный сенсорный отклик при определении газов-окислителей и паров органических веществ.

В данной работе представлен обзор результатов по использованию тонких слоев фталоцианинов металлов с различными заместителями в качестве сенсорных слоев резистивных, оптических и гравиметрических сенсоров. Проведено исследование зависимости сенсорного отклика от типа заместителя (функциональная группа, длина цепи) в ароматическом кольце и от структурных особенностей полученных пленок.

На примере пленок тетра- и октазамещенных фталоцианинов меди(II) и никеля(II), проявляющих жидкокристаллические (ЖК) свойства, проведено исследование сенсорного отклика на пары летучих органических растворителей, аммиака и аминов. Показано, что сенсорный отклик на пары летучих органических растворителей, измеренный методами поверхностного плазмонного резонанса и микровзвешивания, пленок с планарным упорядочением в несколько раз выше по сравнению с откликом неупорядоченных пленок. Продемонстрирована принципиальная возможность использования фталоцианинов с заместителями, содержащими активные функциональные S=O и C=O группы, в качестве сенсорных слоев для определения пентахлорофенола и других токсичных веществ в водных средах методом эллипсометрии полного внутреннего отражения.

Для интерпретации различной зависимости сенсорного сигнала от типа заместителя было проведено исследование природы взаимодействия между активным слоем и определяемым веществом методами ИК- и КР-спектроскопии. Разработана методика на основе дифференциальной ИК Фурье спектроскопии полного внутреннего отражения, позволяющая регистрировать спектры пленок *in situ* не только в атмосфере различных газов и паров, но также и в водных растворах.

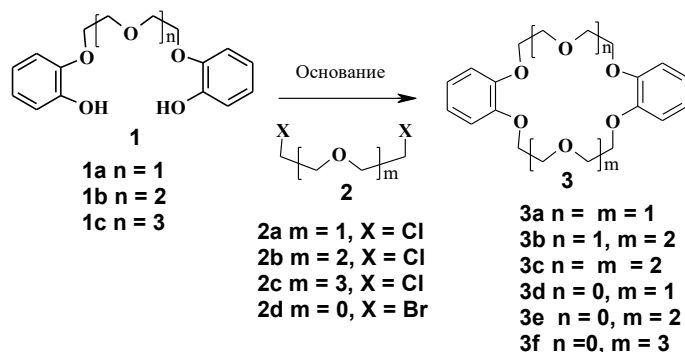
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-10014.

НАНООКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – НЕТРАДИЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВИЛЬЯМСОНА. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ БЕНЗО-КРАУН-ЭФИРОВ

Федорова О.В., Овчинникова И.Г.

Институт Органического Синтеза им И. Я. Постовского УрО РАН
620990 Екатеринбург ул. С. Ковалевской 22/Академическая 20

Синтез бензо-краун-эфиров по реакции Вильямсона сопровождается различными побочными процессами поэтому реакцию проводят в значительном объеме растворителя и атмосфере инертного газа. Зачастую требуется дополнительная стадия тозилрования исходных олигоэтиленгликолей. Нами впервые показано, что использование наноразмерных оксидов металлов значительно повышает хемоселективность реакции Вильямсона [1]. Использование этого явления в синтезе бензо-краун-эфиров позволяет значительно упростить аппаратное оформление процесса, т.к. отпадает необходимость в использовании больших объемов растворителя, не требуется присутствия инертного газа. Разработан метод синтеза соединений **1a-c**, также в присутствии наноксидов металлов с выходом 46.4-85.0% [2]. Продолжительность реакции получения соединений **3a-f** снижается, а выходы целевых соединений увеличиваются даже при использовании галогензамещённых гликолей **2a-d** [3].



Разработанный подход позволяет получать как симметричные, так и несимметричные дибензо-краун-эфиры с хорошими выходами, при этом стоимость бензо-краун-эфиров **3a-f** может быть снижена в несколько раз¹.

Литература

1. Изв. АН Сер. Хим., 2010, № 11, С. 2068-2071
2. Патент РФ 2564257, 2015, БИ 27.
3. Патент РФ 2564258, 2015, БИ 27.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-53-00023_Бел_а), Президиума УрО РАН (проект 15-21-3-7), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 8922.2016.3).

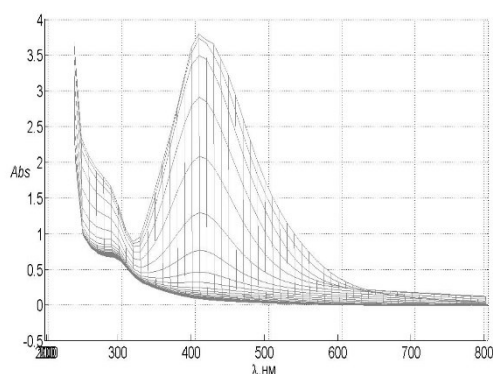
ВЛИЯНИЕ АДсорбции НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН МФ-4СК

Ревина А.А., Бусев С.А., Тытик Д.Л.

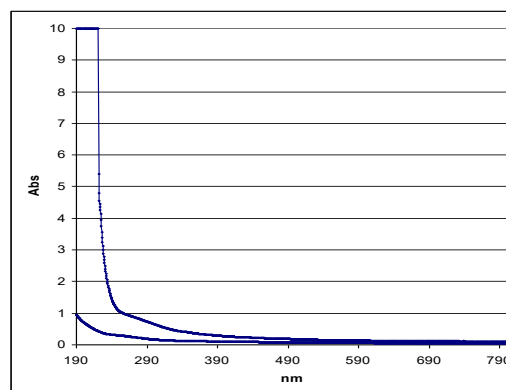
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
alex_revina@mail.ru*

Наиболее широко используемыми протонпроводящими мембранами являются перфторированные сульфокислотные мембраны МФ-4СК (российский аналог Нафiona), применяемые в электрохимическом синтезе и при производстве топливных элементов. Эти мембраны имеют некоторые недостатки, в частности, ограниченный интервал рабочих температур и необходимость поддержания высокой влажности для сохранения их электрофизических свойств. Для улучшения характеристик таких мембран используют их допирование наночастицами (НЧ) различных металлов, благодаря чему полимер переходит в новое энергетическое состояние.

Для исследования адсорбционной способности мембран по отношению к НЧ Ag и измерения кинетики процесса адсорбции НЧ, мембрана МФ-4СК погружалась в ОМР раствор НЧ Ag и затем регистрировались (каждые ~3 мин) изменения спектров оптического поглощения. Исходным раствором для химического синтеза НЧ Ag в присутствии восстановителя кверцетина использован водно-органический раствор ионов Ag^+ в соответствии со значением коэффициента солюбилизации в растворе 50 мкМ Qr / 0,15 М АОТ/изооктан. Адсорбция НЧ Ag проводилась при $t = 33^\circ C$ на мембране МФ-4СК, размещенной у стенок кюветы (10x10 мм), вне светового луча.



Изменение спектров ОП раствора с НЧ Ag при адсорбции НЧ на МФ-4СК от начала (верхняя кривая) до завершения (нижняя кривая)



Спектр ОП исходной мембраны (нижняя кривая) и после адсорбции НЧ Ag (верхняя кривая)

Отсутствие полосы НЧ Ag ($\lambda \sim 410$ нм), в конечном ОМ растворе, и в мембране МФ-4СК позволяет предположить, что процессы адсорбции в мембране сопровождаются дезагрегацией НЧ и приводят к проникновению в мембрану исключительно мелких частиц серебра.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМ

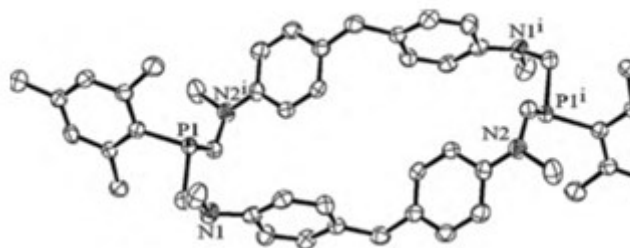
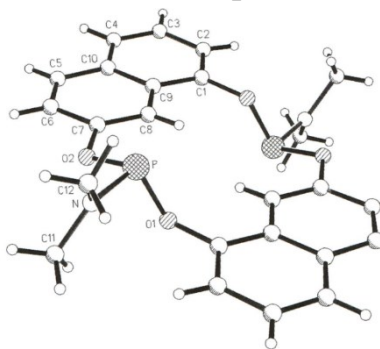
Слитиков П.В.,¹ Расадкина Е.Н.²

¹Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана,

105005, Москва, 2-ая Бауманская, д. 5, корп. 1

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

На протяжении последних лет химия макроциклических систем является актуальной и востребованной областью синтетической химии. Особое место среди полостных молекул занимают *циклофаны* – мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические или гетероциклы, соединённые алифатическими линкерами. Их свойства обусловлены, главным образом, напряжённостью молекул и взаимодействием входящих в их структуру π -электронных систем. В последние годы были синтезированы циклофановые системы, включающие в свой состав в качестве ароматической компоненты фрагменты нафталина, антрацена и более сложные ароматические производные [1-3].



Общеизвестно, что сочетание в одной молекуле различных функциональных групп значительно расширяет круг ее использования. Такой функциональной группой для циклофановой системы может быть атом фосфора, представляющей собой остаток фосфина или фосфорсодержащей кислоты. В общем случае производные, например амидофосфорной кислоты являются не только эффективными противоопухолевыми препаратами (циклофосфан, дипин, армин), но также и хорошими лигандами при комплексообразовании с *d*-металлами и объектами для создания полимеров с заданными свойствами. Сочетание вышеуказанных факторов (нафталиновой матрицы и амидофосфитного фрагмента) в одной молекулярной структуре может привести к интересным и перспективным результатам.

[1] Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 362–374.

[2] Karasik A.A., Balueva A.S., Sinyashin O.G. // C. R. Chem. 2010. V. 13. № 5. P. 1151–1167.

[3] Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 2. С. 150–186.

НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ТЕРАПИИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кустов А.В.,¹⁻³ Белых Д.В.,⁴ Худяева И.С.,⁴ Старцева О.М.,⁴ Гарасько Е.В.,³
Венедиктов Е.А.,¹ Кручин С.О.,^{1,2} Макаров В.В.,^{1,2} Березин Д.Б.²

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

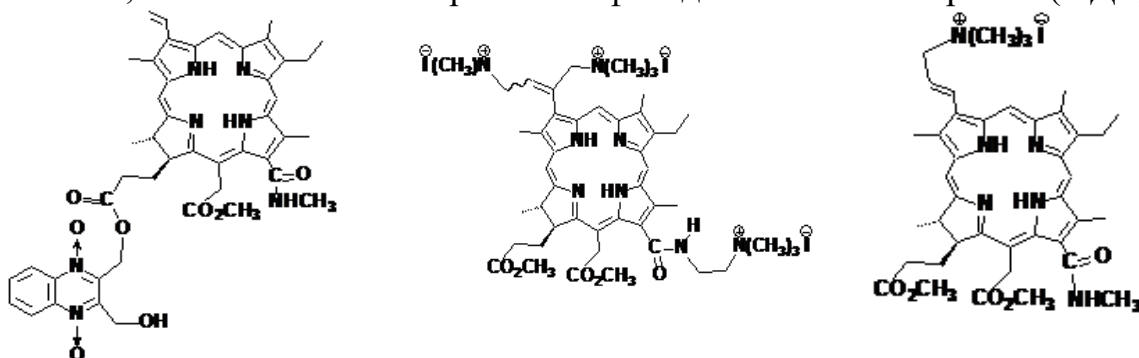
² Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений

Ивановского государственного химико-технологического университета

³ Ивановская государственная медицинская академия

⁴ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Рост полирезистентности патогенных микроорганизмов и, особенно, их нозокомиальных штаммов к множеству антибиотиков определяет необходимость поиска новых антибактериальных препаратов, которые наряду с низкой токсичностью, обладали бы высокой эффективностью и достаточной терапевтической широтой. Альтернативным и эффективным путем борьбы с различными бактериями и грибами, по крайней мере, в местах, которые доступны действию видимого света, является антибактериальная фотодинамическая терапия (ФДТ).



Нами были получены и идентифицированы новые фотосенсибилизаторы форбинового и хлоринового ряда для ФДТ как неэлектролитного, так и электролитного типов (см., в частности, рисунок). Изучено распределение препаратов в системах фосфатный буфер/1-октанол и вода/1-октанол при различных температурах с целью определения сродства к клеточным мембранам. Изучена способность макрогетероциклов к генерации активных форм кислорода. Проведены обширные микробиологические исследования антибактериальной активности сенсибилизаторов в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus* 6538-P ATCC=209-P FDA), грамотрицательных (*Escherichia coli* M-17) микроорганизмов, патогенных грибов (*Candida albicans* CCM 8261 (ATCC 90028)). Изучена темновая токсичность препаратов, отобранные и анализируются наиболее эффективные и наименее токсичные макрогетероциклы для создания лекарственных форм препаратов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00096)

СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ГЕОМЕТРИЮ И РАЗМЕРНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нефедов С.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 31,

e-mail: snef@igic.ras.ru

Повышенный интерес к координационным полимерам (КП) связан с их необычными физико-химическими свойствами (электронными, оптическими, каталитическими), а также с возможностью фиксации малых молекул и газов. Такие соединения образуют молекулярные ансамбли различной размерности (1-D, 2-D, 3-D) с определяемым природой используемых исходных соединений размером пор.

Одним из способов формирования таких полимеров является самосборка за счет донорно-акцепторных взаимодействий электронодефицитных карбоксилатных фрагментов (ЭДФ) и органических молекул, содержащих два или три донорных атома, причем состав и строение образующихся КП определяется не только природой переходного металла ЭДФ, донора, но и используемого при кристаллизации растворителя.

Обсуждается синтез и строение изоструктурных аддуктов $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2 [O(H)Me]_4$ ($M=Mn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$) (**1**), содержащих лабильные молекулы MeOH. Обнаружено, что растворение **1** в координирующих растворителях дает комплексы $M_3[\mu-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_4[\mu-\eta^2-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2L_4$ ($L=NCMe, THF, M=Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}$) (**2**) и 1-D полимеры ($M=Mn^{II}$). Для ЭДФ **1** и **2** исследованы реакции с бидентатным классическим γ, γ' -дипиридиллом, а также их возможность выступать в качестве элементарных «строительных блоков» для синтеза гетерометаллических комплексов и КП с дифосфорильными производными ферроцена.

Обнаружено, что биядерные карбоксилаты меди(II)(БКМ) могут давать ЭДФ в присутствии органических молекул, содержащих два или три фосфорильных заместителя в различных положениях, что приводит к формированию димеров, 1-D, 2-D или 3-D КП, размерность которых определяется природой используемого растворителя.

При кристаллизации ЭДФ БКМ с дифосфорилзамещенными порфиринами Cu^{II} , Pd^{II} и Ni^{II} образуются 1-D КП, причем в кристаллах КП БКМ-Ni обнаружены поры размером $10 \times 12 \text{ \AA}$.

Рассмотрены особенности кристаллического строения дифосфорилзамещенных порфиринов цинка в зависимости от природы заместителя в мезо-положении.

Работа выполнена совместно с Prof. R. Guillard, Dr. A. G. Bessmertnykh-Lemeune (ICMUB, CNRS, Université Bourgogne, Dijon, France), акад. А.Ю. Цивадзе и проф. Ю.Г. Горбуновой (Институт Физической Химии и Электрохимии РАН) в рамках LAMREM и при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771)

ПЕРЕХОДНЫЕ ЗОНЫ В ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Щербина А.А.

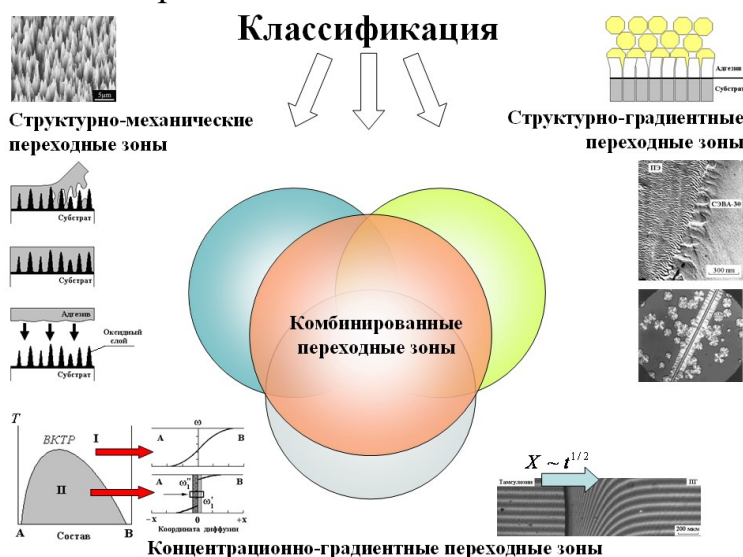
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
aachalykh@mail.ru

Переходная зона, возникающая как результат процесса взаимодействия полимерного адгезива с субстратом, является одним из самых важных элементов адгезионного соединения. Известно, что переходные зоны в значительной степени ответственны за макро поведение всех видов адгезионных систем, контролируют механические и эксплуатационные свойства всех видов соединений: покрытие – подложка, волокно – связующее, частицы наполнителей – полимерные матрицы и т.д.

В работе впервые предложена и проиллюстрирована классификация переходных зон в полимерных адгезионных соединениях, учитывающая фазовое равновесие систем адгезив – субстрат, взаимодиффузию макромолекул компонентов соединения, структурно-морфологические особенности организации и эволюции переходных зон.

Классификация обладает несколькими важными качествами. Она учитывает среди большого многообразия систем основные процессы, происходящие при формировании адгезионных соединений. Содержит информацию о специфических особенностях внутреннего строения адгезионных зон, позволяет прогнозировать фазовую структуры переходных зон на основе данных о диаграммах состояния систем адгезив – субстрат и информации о коэффициентах диффузии макромолекул, оценивать стабильность структуры и кинетику структурных перестроек в процессе эксплуатации и хранения материалов и изделий.

Предложено выделить четыре основных класса переходных зон: структурно-механического, структурно-градиентного, концентрационно-градиентного и сложного комбинированного строения. Полученная информация по структуре, фазовому состоянию, трансляционной подвижности компонентов и адгезионным свойствам обобщена для более двухсот полимерных систем, имеющих широкое практическое применение.



TETRAAZA-16-MEMBERED MACROHETEROCYCLES AND N₂O₂-TETRADENTATE BISPIDINES FOR PET APPLICATIONS

Sergey Z. Vatsadze

*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
1-3, Leninskie Gory, Moscow 119911 Russian Federation*

The development of molecular-biological bases of novel diagnostical radiopharmaceuticals (RP) is the comprehensive complex interdisciplinary problem of current biology, chemistry, physics and medicine. The key problem of using of RP for the positron-emission tomography (PET) is either the short radionuclide decay time or the complexity of its incorporation into the working molecule. The elaboration of easily modified ligand systems with high affinity to the metal cation as well as with wide possibilities of chemical modifications including the conjugation to the biological vectors is proposed (Fig).

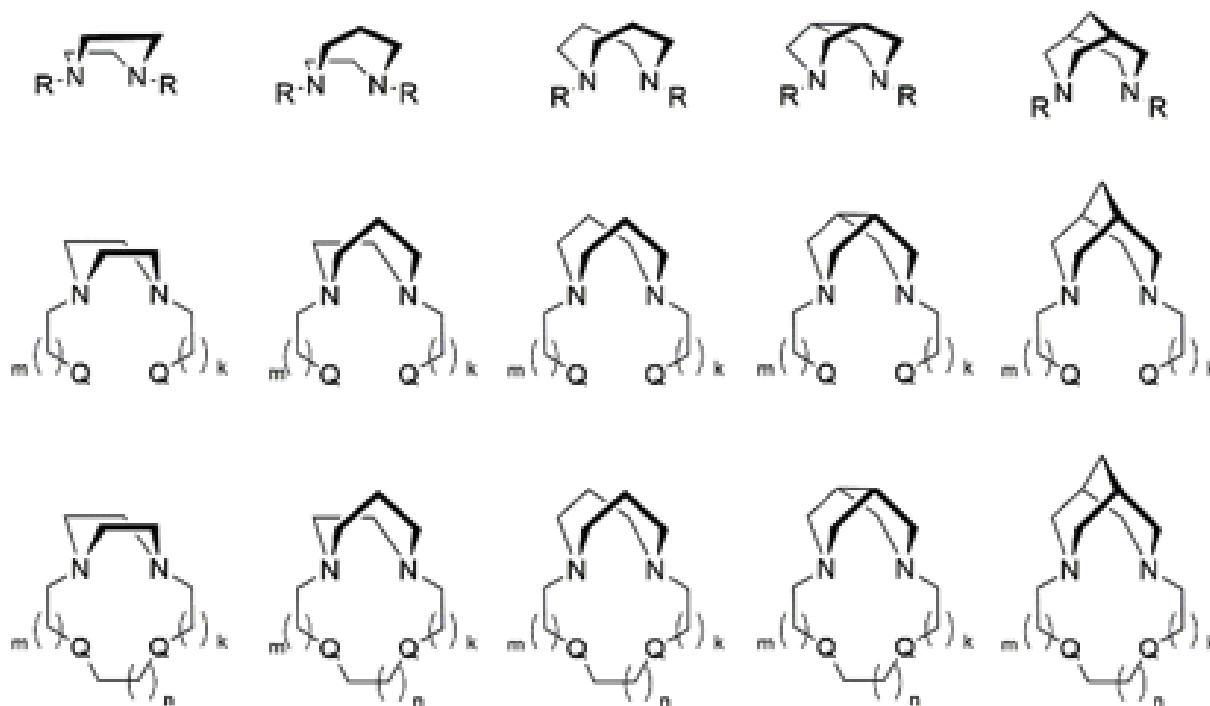


Figure. The illustration of ligand design principles for metal-based PET experiments. Bidentate N₂ chelating diazacoresh (top); tetradentate N₂Q₂ chelating systems with pendant arms (middle) and macrocyclic tetradentate N₂Q₂ systems (bottom)

In this lecture we will discuss the synthetic chemistry, conformation and stability studies of two sets of novel ligands for PET – (i) piperazine-based tetraaza-macroheterocycles and (ii) the tetradentate bispidines. The data obtained are important for the study of new metal complexes including those that could be used for PET.¹

¹ This work was supported by Russian Science Foundation, grant 16-33-00114.

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

Райтман О.А.¹, Колмыков Р.П.²

¹ ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4, pcss_lab@mail.ru

² КемГУ, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

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

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-50050

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Барышев Н.Н.^{1,4}, Колмыков Р.П.², Зайченко Н.Л.³, Арсланов В.В.¹,
Райтман О.А.¹

¹ ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
pcss_lab@mail.ru

² КемГУ, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

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

⁴ МГУ, 119454 Москва, просп. Вернадского, 78

Устойчивый интерес к изучению фотохромных свойств монослоев и ультратонких пленок оптически активных соединений на границе раздела фаз обусловлен интенсивным развитием молекулярной электроники, микросенсорики, производства оптических устройств памяти и т.п. В то же время, метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обеспечивают возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Способность управлять свойствами пленок ЛБ с помощью внешних воздействий является одним из ключевых моментов при разработке молекулярных машин и механизмов, наноразмерных устройств, ультратонкой оптоэлектроники и т.д. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны, привлекающие пристальное внимание исследователей благодаря сочетанию в одной молекуле фоточувствительности со способностью к молекулярному распознаванию. В связи с этим в настоящей работе с помощью спектроскопии электронного поглощения, оптоволоконной спектрофотометрии, а также метода монослоев Ленгмюра изучены оптические и физико-химические свойства растворов нового дифильного спиропирана (SP1) и монослоев Ленгмюра на основе этого соединения. Установлено, что SP1 в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности воды и формирует истинный монослой с давлением коллапса около 45 мН/м. Это может быть связано с тем, что изучаемый фотохром в мероцианиновой форме обладает ярко выраженными дифильными свойствами, а закрытая форма спиропирана полностью гидрофобна, и при повышении давления молекулы этого соединения скорее всего собираются в неорганизованные полимолекулярные кластеры. Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у SP1 резко возрастает склонность к формированию J-агрегатов, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 620 нм. Разбавление молекул SP1 цетиловым спиртом позволяет понизить степень агрегации этого соединения в монослое и добиться полного растекания спиропирана по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии. Таким образом, показана принципиальная возможность использования производных спиропиранов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-50050

СИНТЕЗ И ТЕМНОВАЯ ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПОРФИРИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А

Худяева И.С.¹, Пылина Я.И.², Велегжанинов И.О.², Старцева О.М.¹,
Шадрин Д.М.², Белых Д.В.¹

¹Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48.

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

e-mail: belykh-dv@mail.ru

Химиотерапия входит в число самых распространенных методов лечения онкологических заболеваний. В то же время, большинство химиотерапевтических противоопухолевых препаратов являются высокотоксичными соединениями, имеющими значительные негативные побочные эффекты. Хлорофилл *a* и получаемые из него макроциклические соединения представляют собой низко-токсичные вещества, многие из которых имеют значительную тропность к злокачественным новообразованиям. Использование хлоринов *a*-ряда как фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний общеизвестно. В то же время темновая цитотоксическая активность этих соединений по отношению к клеткам злокачественных новообразований изучена относительно слабо. В настоящей работе синтезирован ряд новых порфиринов на основе производных хлорофилла *a* (Рисунок 1) и изучена их фотонезависимая цитотоксическая активность по отношению к клеткам HeLa.

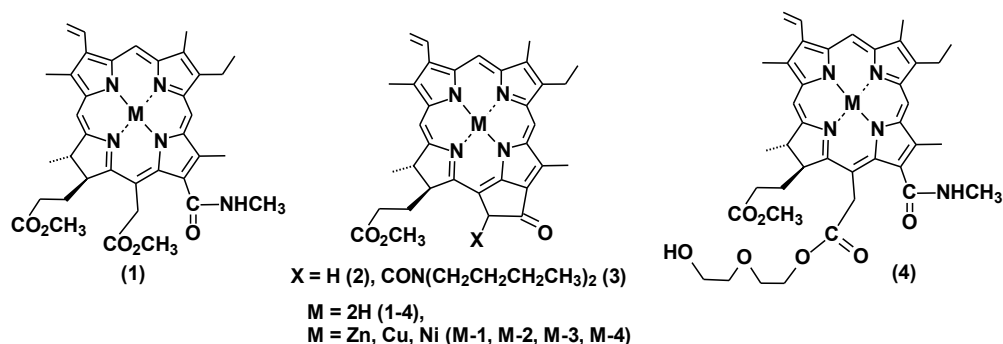


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений

Выявлено влияние природы центрального атома и строения лиганда на темновую токсичность порфиринов на основе производных хлорофилла *a*. Показано, что внедрение катиона цинка приводит к резкому усилению токсичности соединений, в то время как внедрение катионов никеля и меди в большинстве случаев снижает токсичность. Среди исследованных соединений выявлены потенциальные противоопухолевые темновые цитотоксиканты.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ Со(II) ФТАЛОЦИАНИНЫ. КООРДИНАЦИЯ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Вашурин А.С., Голубчиков О.А., Койфман О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет. Институт химии макрогетероциклических соединений¹, г. Иваново, пр. Шереметевский 7

Каталитические системы на основе металлофталоцианинов (MPC) обладают высокой селективностью при окислении технических и биологических субстратов. Это открывает широкие перспективы их использования в тонком органическом синтезе и биотехнологии.

В водных средах MPC склонны к самоорганизации с образованием жидкофазных макромолекулярных систем. Очевидно, что в этом случае координационная доступность катиона металла как для субстрата, так и окислителя может быть затруднена.

В настоящей работе установлены основные закономерности координационного взаимодействия MPC с азотсодержащими лигандами в водных растворах. Выявлено, что сульфопроизводные MPC в водных средах формируют H-димеры, которые трансформируются в более сложные ассоциаты при введении в систему лигандов, имеющих два электронодонорных центра. При совпадении геометрических размеров лиганда с полостью H-агрегата происходит формирование сэндвичевых димеров без образования мономерных форм макроциклов, в противном случае сэндвичевый димер формируется координированием мономера аксиальным комплексом лиганд-макроцикл. Эти сведения позволили установить типы ассоциатов металлофталоцианинов при каталитическом окислении субстратов.

На основании проведенных кинетических исследований процесса окисления 2-меркаптоэтанола и N,N-кабомодитиоалата в присутствии фталоцианиновых катализаторов установлено, что каталитическая активность коррелирует с устойчивостью молекулярных комплексов металлофталоцианинов с лигандами и в определенной мере определяется сольватирующей способностью среды. Это дополнительно свидетельствует о том, что разрушение тройного комплекса субстрат-макроцикл-окислитель лимитирует весь процесс. Варьируя природой периферических заместителей, появляется возможность мягкого регулирования этими процессами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 14-23-00204.

FREE-RADICAL REACTIONS OF MACROBICYCLIC TRIS-DIOXIMATE IRON(II) CLATROCHELATES – NOVEL DATA

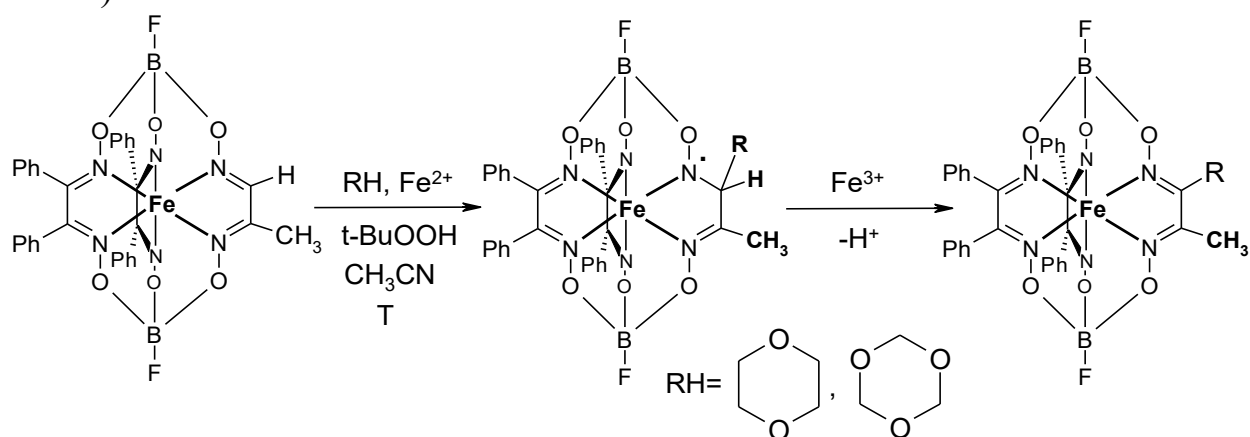
Vershinin M.A.

Nikolaev institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, Lavrentiev av., 3

Boron-capped iron(II) tris-dioximate clathrochelates are cage complexes possessing reactive C=N moieties at the periphery of the molecule. They are capable of free-radical reactions, which are facilitated by chemical stability of the cage [1].

Earlier we have described the functionalization of the dichlorine-substituted boron-capped iron(II) macrobicyclic clathrochelate with C-centered radical moieties produced from different cyclic ethers, alcohols, esters and alkanes [2].

Now we extended this chemistry using hydrogen-containing iron(II) clathrochelate as a radical trap. As opposed to alkyl- and halogen-substituted clathrochelates, the formation of the product is promoted by C-H bond oxidation after radical addition. (See scheme).



The lecture will present synthesis and characterization (single-crystal X-ray crystallography and ^1H , ^{13}C NMR) of novel cage complexes.

1. M.A.Vershinin, A.B. Burdukov, I. V. Eltsov, V. A. Reznikov, E. G. Boguslavsky, Y.Z. Voloshin "Unexpected radical substitution of the dichlorine-containing iron(II) clathrochelate with 1,4-dioxane derivatives: novel approach to functionalization of its macrobicyclic framework" // *Polyhedron*. 2011. 30(7). 1233-1237.
2. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Pervukhina N.V., Kozlova S.G., Eltsov I.V., Voloshin Ya.Z. "Free-radical reactions of the tris-dioximate clathrochelates: synthesis and X-ray structure of the first cyclohexyl-substituted monoribbed-functionalized macrobicyclic iron(II) complex" // *Rus. Chem. Bull.* 2011. 60(12). 2504-2509.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Градова М.А.¹, Танская П.А.², Брагина Н.А.², Лобанов А.В.¹

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.*

² *Московский Технологический Университет (МИТХТ),
119454, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78.*

Синтетические мезо-арилзамещенные порфирины представляют собой перспективный класс тетрапиррольных соединений, обладающих широким спектром областей применения от катализа и молекулярной электроники до медицинской диагностики и фотодинамической терапии. В связи с этим, особый интерес представляет направленный синтез и структурная модификация производных тетрафенилпорфирина с целью получения на его основе новых соединений с заданными фотофизическими свойствами.

Ранее нами было изучено агрегационное поведение ряда катионных производных тетрафенилпорфирина в водных микрогетерогенных средах и рассмотрены условия формирования агрегатов *J*- и *H*-типа на их основе [1]. В данном докладе обсуждаются пути синтеза новых длинноцепочечных амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов с различной природой спейсерных и ионогенных групп, а также влияние отдельных структурных фрагментов на их способность к образованию гомо- и гетероассоциатов определенного типа. Кроме того, вкратце рассматриваются кислотно-основные свойства ряда синтезированных порфиринов, а также их агрегационное поведение в водных растворах поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов. Особое внимание уделяется формированию надмолекулярных агрегатов *J*-типа в нейтральных водных растворах анионных ПАВ в предмицеллярной области концентраций. Предложены способы стабилизации мономолекулярной формы хромофоров в водных растворах полимеров и поверхностно-активных веществ.

Полученные нами данные позволяют контролировать агрегационное состояние амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов в водных микрогетерогенных средах, что является необходимым условием их дальнейшего успешного применения в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-03591).

1. Градова М.А., Жданова К.А., Брагина Н.А., Лобанов А.В., Мельников М.Я. Агрегационное состояние амфифильных катионных производных тетрафенилпорфирина в водных микрогетерогенных системах // Известия РАН. Серия химическая. – 2015. – № 4. – С. 806-811.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛАМИНА(II) С ДЕГИДРОАСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
derevenkov@gmail.com*

Известно, что одновременное присутствие кобаламинов (витамин В₁₂, СbI(III)) и аскорбиновой кислоты (витамин С, АА) нежелательно, так как приводит к окислению АА аквакобаламином (Н₂ОСbI(III)) до дегидроаскорбиновой кислоты (ДГА) [1]. Реакции восстановленных форм кобаламинов с ДГА, однако, не изучены. Настоящая работа выполнена с целью восполнить указанный пробел.

Установлено, что прямая реакция между СbI(II) и дегидроаскорбиновой кислотой не протекает. Однако добавление к смеси СbI(II)-ДГА биологических тиолов (глутатиона или цистеина) в слабокислой среде приводит к быстрому окислению СbI(II) до соответствующих комплексов СbI(III) с тиолами. При этом ДГА переходит в АА, а окисление тиолов не происходит [2]. Показано, что окисление СbI(II) дегидроаскорбиновой кислотой протекает также в присутствии тиоцианата и сероводорода.

Предложены механизмы реакций, которые включают координацию серосодержащих соединений на Со(II), взаимодействие образующихся комплексов с ДГА, приводящее к переносу электрона с Со(II) на ДГА и образованию Со(III)-тиолатного комплекса и аскорбил-радикала. Аскорбил-радикал нестабилен в кислой среде и диспропорционирует до ДГА и АА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (16-33-00025 мол_а).

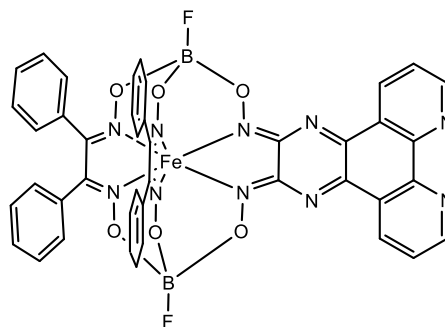
- [1] I.A. Dereven'kov, D.S. Salnikov, R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov, O.I. Koifman, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 309, 68-83.
[2] I.A. Dereven'kov, T.T. Bui Thi, D.S. Salnikov, S.V. Makarov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2016, 90, 596-600.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ БИС-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II) С АННЕЛИРОВАННЫМИ АЗАГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Ельцов И.В.

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

В координационной химии одним из основных методов определения состава и строения синтезированных комплексов является рентгеноструктурный анализ (РСА). Однако использование данного метода в ряде случаев оказывается затруднительным по ряду причин. Настоящая работа демонстрирует альтернативный метод идентификации синтезированных соединений, основанный на использовании спектроскопии ЯМР. Принято считать, что спектроскопия ядерного магнитного резонанса плохо применима для анализа соединений, содержащих парамагнитные центры. Однако в некоторых случаях данный метод может оказаться достаточно эффективной альтернативой методу РСА.



В рамках настоящего доклада рассматриваются примеры анализа состава и строения нескольких аннелированных азагетероциклических производных на основе клатрохелата $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$, (Bd и Gm – анионы бензильдиоксима и глиоксима).

Модификация глиоксиматного ребра данного макрогетероциклического комплекса позволяет получать не только мономолекулярные клеточные соединения, но и координационные соединения большей нуклеарности.

В настоящей работе рассмотрены гетерометаллические комплексы, на основе клатрохелата железа(II) с аннелированным фрагментом тетраазатрифенилена. В качестве гетерометаллических фрагментов использовались диамагнитные ($\text{Zn}(\text{hfac})_2$, hfac – анион гексафторацетилацетона) и парамагнитные ($\text{Eu}(\text{dbm})_3$, $\text{Tm}(\text{dbm})_3$, dbm – анион дибензоилметана) комплексы металлов.

Для анализа комплексов использовались методики как одномерной (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, ^{13}C -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00408)

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Енакиева Ю.Ю.^а, Синельщикова А.А.^а, Григорьев М.С.^а,
Горбунова Ю.Г.^{а,б}, Цивадзе А.Ю.^{а,б}

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

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

Разработка и дизайн новых пористых гибридных материалов на основе фосфонатов металлов привлекает особое внимание в связи с возможностью создания перспективных систем для использования их в сорбции и разделении газовых смесей, катализе, процессах ионного обмена, протонной проводимости, фотохимии, медицине и др.^{1,2} Наличие трех атомов кислорода у фосфонатных групп в различной степени протонирования, способных к связыванию с атомами металлов, открывает широкие возможности для создания структур с разнообразным химическим окружением и, соответственно, физико-химическими свойствами.

Несмотря на перечисленные особенности координационной химии фосфонатов, пористые металлоорганические материалы (МОМ) на их основе мало изучены. При этом, в литературе полностью отсутствуют данные о синтезе МОМ на основе фосфонат-замещенных порфиринов. Введение таких полифункциональных соединений как порфирины в состав МОМ перспективно для направленного дизайна гибридных материалов с заданными свойствами, в том числе и органо-неорганических.

В докладе на ряде примеров будут рассмотрены подходы к получению гибридных материалов на основе фосфонатов металлов, обсуждены факторы, влияющие на топологию и устойчивость образующихся систем. Кроме того, будет продемонстрирована стратегия к направленному получению пористых МОМ на основе фосфонат-замещенных порфиринов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 14-13-01373.

- (1) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054.
- (2) Goura, J.; Chandrasekhar, V. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854–6965.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛ, НАНООБЪЕКТОВ И БИОСТРУКТУР: СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Зенькевич Э.И.¹, Старухин А.С.², фон Борцисковски К.³

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

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

³*Институт физики Технического университета Хемнитца, Германия*

За последние 20 лет достигнут существенный прогресс в развитии методов многоканальной спектроскопии с супервысоким пространственным разрешением (превышающим дифракционный предел) в сочетании с селективным лазерным возбуждением и использовании этих подходов в исследовании уникальных оптических свойств и динамики релаксационных процессов для одиночных объектов различной природы и морфологии (органические молекулы-флуорофоров на гетерогенных носителях, наноансамбли на основе квантовых точек и функциональных хромофоров, нативные биоструктуры и природные комплексы).

В докладе рассматривается история вопроса, отмечается вклад советской школы в развитии данного направления и излагаются основные физические и оптические принципы современных методов пространственно-разрешенной спектроскопии. Обсуждается ряд результатов, полученных как авторами доклада на примере тетрапиррольных соединений, наноансамблей с участием полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS и молекул красителей (перилен-бисимидов и порфиринов), так и другими исследователями в этом направлении. Рассматривается специфика формирования тонкоструктурных спектров флуоресценции тетрапиррольных соединений и химических димеров на их основе в условиях селективного лазерного возбуждения при сверхнизких температурах (до 1.2 К). Показываются возможности субдифракционного детектирования одиночных центров для исследования специфики мерцаний интенсивности свечения (“blinking”) одиночных нанообъектов, их структуры и свойств, а также взаимодействия между ними в реальном масштабе времени (“colocalization”). Представлены результаты по спектральной визуализации и кинетике затухания свечения одиночных квантовых точек и наноансамблей «квантовая точка-порфирин» и «квантовая перилен-бисимид». Разработанные методы и подходы в спектроскопии одиночных молекул (Нобелевская премия по химии 2014 г.) позволяют решать широкий круг междисциплинарных задач в физике, физической химии, оптике и спектроскопии, биофизике, медицинской физике, квантовой информатике, а также осуществлять оперативную диагностику и высокочувствительный спектральный анализ сложных молекулярных систем и нанообъектов.

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3 и 3.04» (Беларусь) и DFG Priority Unit FOR 877 (Германия)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ

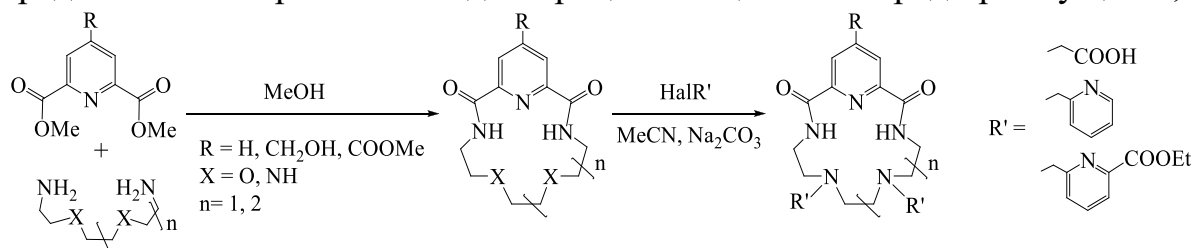
Зубенко А.Д., Ощепков А.С., Федорова О.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия,
Москва, ул. Вавилова, 28*

Азакраун-эфиры благодаря своей способности образовывать прочные комплексы с различными катионами металлов находят широкое применение в таких областях науки и техники, как органический синтез (межфазные катализаторы, селекторы для разделения оптических изомеров аминокислот), аналитическая химия (оптические хемосенсоры, агенты для разделения ионов тяжелых металлов), биомедицина (радиофармпрепараты, модели металлоферментов, зонды для МРТ). Основное внимание наших исследований направлено на разработку азакраун-эфиров, имеющих в своей структуре функциональный фрагмент, который позволит ввести комплексон в состав более сложных систем за счет ковалентного связывания с биомолекулой, полимером, пептидом и т.д.

Синтез азакраун-эфиров был осуществлен по реакции макроциклизации между терминальными полиаминами и диметилowym эфиром пиридиндикарбоновой-2,6-кислоты или его производными, содержащими заместитель в 4-ом положении пиридинового цикла. По реакции N-алкилирования в структуру азакраун-эфиров были введены дополнительные координирующие группы, что привело к значительному увеличению прочности образуемых комплексов с катионами тяжелых металлов и радионуклидов. Константы устойчивости комплексов определялись методами потенциометрического титрования, жидкостной экстракции и конкурентной сорбции.

Предложенный в работе метод макроциклизации имеет ряд преимуществ,



поскольку позволяет получать азакраун-эфиры и их бифункциональные производные в мягких условиях, дает возможность варьировать размер полости, количество и тип дополнительных хелатирующих групп. Результаты рентгеноструктурного анализа показали предорганизованность синтезированных азакраун-эфиров к связыванию катиона металла за счет макроциклического и хелатного эффекта, что объясняет быструю кинетику комплексообразования и высокую прочность образуемых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00617 и РНФ 16-13-10226

ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Колмыков Р.П.¹, Барышев Н.Н.^{2,4}, Федорова О.А.³, Арсланов В.В.²,
Райтман О.А.²

² КемГУ, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

² ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4 pcss_lab@mail.ru

³ ИНЭОС РАН, 119071, Москва, ул. Вавилова, 28

⁴ МГУ, 119454 Москва, просп. Вернадского, 78

Одним из важных направлений супрамолекулярной фотохимии является молекулярный дизайн, синтез и изучение физико-химических свойств фотохромных соединений. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), самоорганизованные адсорбционные слои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных поверхностей. С развитием ультратонких оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра фотохромных соединений направлены на установление связи между структурной организацией этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные – спиронафтоксазины (СНО), обладающие высокой термической стабильностью, узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Однако свойства спиронафтоксазинов в монослоях и ПЛБ до сих пор практически не изучены. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств пленок СНО на границе раздела воздух/вода методом монослоев Ленгмюра и с помощью оптоволоконной спектрофотометрии. Проведены сравнительные исследования фотохромизма спиро[индолино-2,3'-[3h]нафто[2,1-b]-[1,4]оксазина (SINO-18) в растворах и на поверхности раздела фаз. Выявлены кинетические закономерности фотопревращений этого соединения под действием УФ-облучения и темновой релаксации. Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворов в двумерное конденсированное состояние. Обнаружено и изучено явление фотомеханического эффекта в монослоях SINO-18: при воздействии УФ-облучения система претерпевает обратимые переходы из закрытой спироформы в открытую мероцианиновую, сопровождающиеся изменением поверхностного давления монослоя. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности применения монослоев из спиронафтоксазинов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-50050

СИНТЕЗ И РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ TERGITOL NP-4/ Н-ДЕКАН И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

Колодин А.Н., Булавченко А.И., Татарчук В.В., Полеева Е.В.

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

Органозоли CdS находят все более широкое применение в солнечной энергетике, каталитических и фотокаталитических процессах, а также при создании композитных материалов. При этом для получения стабильных золь частиц CdS часто прибегают к синтезу в супрамолекулярных обратномицеллярных системах, которые являются признанными нанореакторами для получения стабильных дисперсий с частицами заданного размера.

Данная работа посвящена получению наночастиц CdS в обратных мицеллах оксиэтилированного ПАВ Tergitol Np-4 в н-декане. Полярная полость Tergitol Np-4 создает *псевдокраун*-эфирное окружение для взаимодействующих реагентов. В температурном диапазоне 40-55 °С методами спектрофотометрии, фотон-корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследована кинетика тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в обратных микроэмульсиях Tergitol Np-4/н-декан. Процесс образования наночастиц описан кинетической моделью, включающей две последовательные стадии. На первой происходит гомогенное образование зародышей частиц в растворе; на второй – их автокаталитический рост за счет гетерогенной реакции на непрерывно увеличивающейся поверхности. В условиях реакции псевдо-первого порядка по кадмию определены эффективные константы скорости стадий, а также оценены эффективные энергии активации ($E_{a1}=115$ и $E_{a2}=40$ кДж/моль). На основе найденных констант рассчитана зависимость диаметра наночастиц от времени синтеза ($d^3 \sim t$). Полученные значения хорошо коррелируют с экспериментальными данными фотон-корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что продукты синтеза имеют кристаллическую решетку и являются поликристаллическими.

На примере реакции фотодеградации красителя «Малахитовый зеленый» показано, что полученные дисперсии наночастиц CdS обладают фотокаталитическими свойствами, выступая в качестве ингибиторов в реакции фотодеструкции, и могут быть использованы в качестве фиксативов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00080).

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНОИДОВ

Колоколов Ф.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

kolokolov@chem.kubsu.ru

Синтезу, исследованию и применению люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами посвящено большое количество работ, в которых отмечают закономерности между составом, структурой комплексов и их люминесцентными характеристиками, а также преимущества и недостатки этих соединений при их практическом использовании. Одной из главных проблем, с которой сталкиваются исследователи при применении комплексов лантаноидов в качестве люминесцирующих материалов является сочетание в соединении нескольких свойств, например, эффективная люминесценция в нужном диапазоне и термостабильность, электронная или дырочная проводимость, растворимость в летучих органических растворителях, способность возгоняться и т.д. Такие соединения и материалы на их основе, получили наименование полифункциональных. В случае люминесцирующих карбоксилатов лантаноидов управление такими свойствами осуществляется за счет подбора иона металла и структуры лиганда, причем последняя играет более важную роль, так варьирование металла влияет только на цвет люминесценции и ее эффективность.

Придание полифункциональности комплексному соединению может осуществляться за счет использования нескольких лигандов в составе одного комплекса, каждый из которых обладает определенными свойствами. Другим подходом является использование одного лиганда, содержащего в своем составе структурные фрагменты, придающие комплексу полифункциональность. Так, нами получен ряд пара- и орто-изомеров этоксибензойной, октилоксибензойной, додецилоксибензойной и октадецилоксибензойной кислот, а также их комплексные соединения состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $n=0-3$). В данных лигандах ароматическое кольцо выступает в роли «антенны», поглощая и передавая энергию возбуждения иону лантаноида, а алкильный заместитель увеличивает растворимость комплексов в органических растворителях и придает им дифильные свойства. Это позволило получить на основе синтезированных соединений тонкопленочные люминесцентные материалы методом Spin Coating, а также изучить способность образовывать мономолекулярные пленки на поверхности водной субфазы.

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНАМИ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Коновалова Н.В., Ежов А.В., Брагина Н.А.

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий (МИТХТ), 119454 Москва, просп. Вернадского, д. 78

Сенсибилизированные красителями солнечные элементы (ячейки Грэтцеля) в последнее время привлекают пристальное внимание. Такие устройства состоят из мезопористого полупроводникового рабочего электрода (обычно оксида титана, олова или индия) с адсорбированными на нем молекулами красителя, электрода сравнения (обычно платинового) и электролита, заполняющего пространство между обкладками, который используется для восстановления окисленного красителя [1]. Под действием света молекулы красителя переходят в возбужденное синглетное состояние, которое должно находиться выше зоны проводимости полупроводника, что создает благоприятные условия для передачи электрона с красителя на полупроводник и далее к платиновому электроду через внешний электрический контур. Окисленный краситель регенерируется за счет восстановления редокс-парой в электролите (обычно пара I/I_3^-), после чего диффузия окисленной частицы I_3^- к поверхности катода замыкает контур.

Фотопреобразующие системы на основе порфиринов привлекают огромное внимание благодаря своему подобию природным фотосинтетическим системам, выступая тем самым в роли относительно простых моделей для изучения первичных стадий процесса фотосинтеза и преобразования солнечной энергии в природе [2]. Перспективность порфиринов и их производных для использования в качестве фотосенсибилизаторов солнечных элементов обусловлена их жёсткой плоской тетрапиррольной структурой, высокой интенсивностью поглощения энергии в ближней УФ и видимой области, наличием нескольких реакционных центров (4 мезо- и 8 β -положений) и, как следствие, возможностью введения различных заместителей, что позволяет осуществить тонкую настройку оптических, физических и электрохимических свойств.

В докладе будут рассмотрены принципы молекулярного дизайна фотосенсибилизаторов на основе порфиринов, нацеленные на расширение спектральной области сенсибилизации, подавление агрегации и повышение эффективности преобразования энергии, а также результаты практического использования этих соединений в солнечных элементах.

1. O'Regan B., Grätzel M. Nature. – 1991. – Vol. 353. – P. 737–740
2. Li L., Diao E.W. Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 1. – P. 291-304

ON A POTENTIALLY SELECTIVE INTERACTION OF 1B-GROUP METALS WITH FUSED CROWN-TETRAPHENYLPORPHYRINS

Kotsuba V.E., Kolyadina N.M., Kulikova L.N., Khrustalev V.N.

*RUDN University, 117198 Miklukho-Maklaya str. 6, Moscow
email: vasilyk@yandex.ru*

Crown-porphyrins present considerable interest as multifunctional ligands with coordination sites “tuned” for different types of substrates (cations or small molecules). Generally, the porphyrinic core tends to give stable complexes with transition metals, while the crown-ether subunits – with “hard” I-IIa group and ammonia-type cations. However, introduction of a crown ring into a tetrapyrrolic macroheterocycle, especially as a fused part, can give unusual results.

Our group obtained a crown-fused tetraphenylporphyrin (**1**), several geometric isomers of which can exist, in particular the “cisoid” and “transoid” forms. Indeed, LCMS analysis of the reaction mixture and the crude product showed the presence of two isomeric forms in a ratio ~1:1. Only one isomer was isolated as a pure compound and X-ray analysis demonstrated it to be the “transoid” one. Interestingly, the UV-vis spectra of the isolated isomer and the isomeric mixture is the same.

A number of metal (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+}) derivatives of (**1**) were obtained and studied in solutions with UV-vis and LCMS methods.

X-ray analysis of the structure of isolated Cu and Ag porphyrinates gave some interesting results that may be the evidence for a selective complexation of crown-porphyrin with metal cations.

The square planar coordination environment of Cu^{2+} is trivial. However, this compound is a rare example among Cu porphyrinates with such short C-N bonds (1.954 Å). The porphyrinic core is virtually planar (rms deviation is 0.010 Å) and the crown-straps are in the transoid configuration.

The formation of Ag^{2+} porphyrinate is accompanied by a known dismutation process of $2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{Ag}^0$. The X-ray data demonstrates that in this complex the crown rings of the ligand are in the cisoid-configuration, in contrast to the free ligand and the copper complex. Moreover, the silver complex exists in the crystalline form as a dimer, in which the Ag-O bonds between the Ag atom and the O atom of the opposite molecule link the two metal-porphyrinic units together. Such a compound presents great interest for the creation of functional nano-materials.

Our research was conducted in accordance with Department of General Chemistry research plans. Equipment of the Shared Research and Educational Center of Physico-Chemical Studies of New Materials, Substances and Catalytic Systems, Peoples' Friendship University of Russia was used in the current study.

СИНТЕЗ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX И ИХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

Кручин С.О.¹, Кустов А.В.^{1,3}, Березин М.Б.¹ Кузнецов О.Ю.³,
Березин Д.Б.²

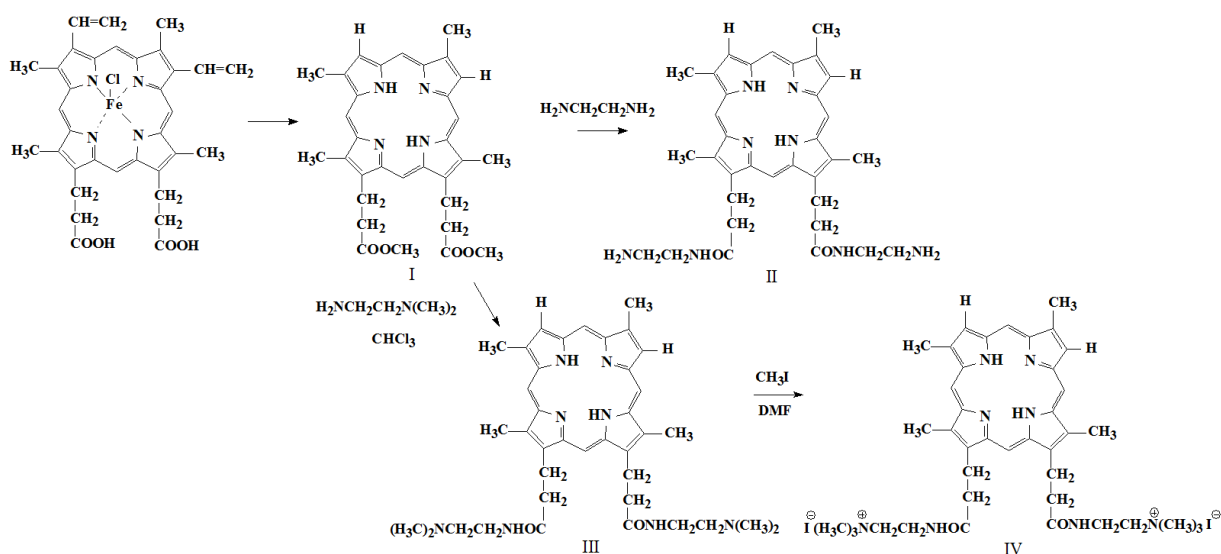
¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

³Ивановская государственная медицинская академия Минздрава, Россия

Природные макрогетероциклы, как известно, представляет большой интерес для медицины в качестве лекарственных средств для лечения неглубоко залегающих опухолей и различных бактериальных инфекций.

Нами синтезированы и спектрально идентифицированы макрогетероциклические соединения – производные дейтеропорфирина IX (соед. I), содержащие гидрофильные аминоэтиламидные фрагменты в положениях 13(3) и 17(3) (соед. II-IV), которые могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии и экологически чистых пигментов для крашения натурального волокна.



Проведены скрининговые исследования по воздействию ФС на культуры микроорганизмов путем капельного нанесения 10% этанольного раствора фотосенсибилизатора стабилизированного ТВИН 80 на газонную культуру с последующей выдержкой и облучением красным светом с длиной волны 620 нм и фиксацией зоны лизиса микроорганизмов. Показано, что диаминопроизводное дейтеропорфирина IX (соед. II) показывает положительный фотодинамический эффект в случае грибковой культуры *Candida* и грамположительной культуры *Staphylococcus* при мощности облучения не менее 30 Дж/см²

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00096)

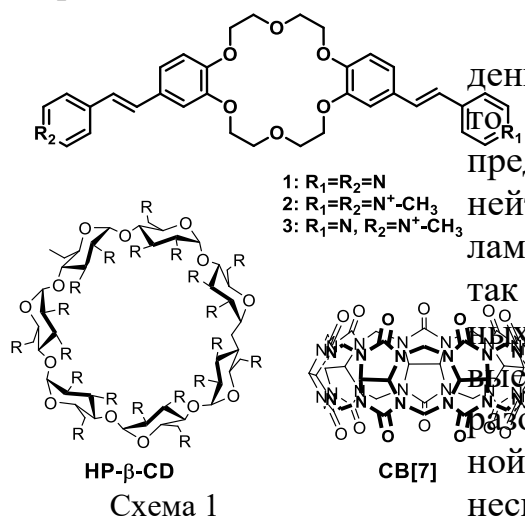
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ-КОНТЕЙНЕРАМИ¹

Лебедева А.Ю., Ткаченко С.В., Черникова Е.Ю.,
Федоров Ю.В., Федорова О.А.

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

Молекулы-контейнеры – циклодекстрины и кукурбитурилы – привлекают внимание исследователей с целью разработки средств направленной доставки лекарственных препаратов. Такие молекулы обеспечивают пролонгированное действие лекарственных средств, улучшают их растворимость, защищают от биodeградации и снижают токсический эффект. В связи с этим изучение закономерностей связывания органических молекул с циклодекстринами и кукурбитурилами является весьма актуальным.

В рамках данной работы были синтезированы бисстириловые краун-содержащие красители, а также изучено образование супрамолекулярных комплексов данных красителей с молекулами-контейнерами: гидроксипропил- β -циклодекстрином (HP- β -CD) и кукурбит[7]урилом (CB[7]) и их разрушение при добавлении хлорной кислоты либо катионов бария (схема 1).



Кукурбитурилы имеют высокую тенденцию к связыванию катионных молекул, в то время как циклодекстрины, наоборот, предпочитают образовывать комплексы с нейтральными либо анионными молекулами. Благодаря наличию как нейтральных, так и положительно заряженных хромофорных фрагментов симметричные бисстириловые красители 1-2 способны селективно образовывать комплексы включения с определенной молекулой-контейнером. Молекула несимметричного красителя 3 содержит две

хромофорные системы: нейтральную и положительно-заряженную, такое строение обеспечивает способность к одновременному взаимодействию как с циклодекстринами, так и с кукурбитурилами.

Изучение самосборки и распада комплексов проводилось с помощью оптической спектроскопии поглощения и флуоресценции, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии ИЭР.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00748 мол_а.

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Максимовских А.И., Федорова О.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.

Институт Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской/Академическая 22/20

Интерес к использованию краун-эфиров в процессах разделения ионов металлов обусловлен их способностью к образованию устойчивых координационных соединений. Они могут применяться в процессах, где требуется высокая селективность, например при разделении редкоземельных элементов или изотопов одного элемента. Однако применение краун-эфиров сопряжено с высокой стоимостью последних, что делает невыгодным использование их в процессах экстракции, которая может сопровождаться потерей дорогостоящего экстрагента. Импрегнирование краун-эфирами носителей различной природы также не исключает потерь лиганда. Методы химической иммобилизации краун-эфиров разработаны недостаточно, необходимые для их осуществления функциональные производные краун-эфиров пока дороги. Нами разработан метод хлорметилирования дибензо-18-краун-6 (ДБК), отличающийся от известных простотой и доступностью исходных реагентов.

Хлорметилированный ДБК был иммобилизован на полистироле, сшитый 8% дивинилбензола, имеющий амино-группы. Последний получен нитрованием полистирола и дальнейшим восстановлением нитро-групп. Получен сорбент содержащий около 1 ммоль/г ДБК.

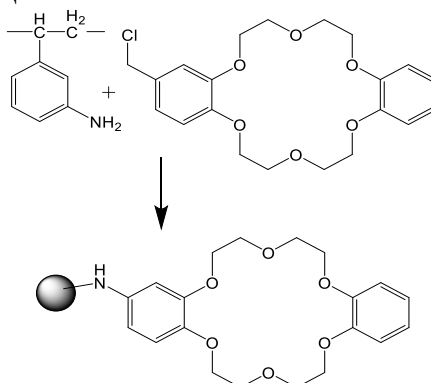


Рисунок. Схема иммобилизации ДБК на поверхности полистирола.

Исследование сорбционных свойств полученного сорбента по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ) показало, что в солянокислых растворах селективно сорбируется иттрий, в то время как другие редкоземельные элементы из раствора в фазу сорбента практически не переходят. При переходе от солянокислых растворов к серно- и азотнокислым, селективность сорбента к ионам РЗЭ падает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проект 15-21-3-7), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 8922.2016.3).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ Zn(II) ПОРФИРИНОВОГО ДИМЕРА

Мешков И.Н.^{a,b}, Горбунова Ю.Г.^{a,c}, Буляк В.^b,
Цивадзе А.Ю.^{a,b}, Хоссейни М.В.^c

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bUniversité de Strasbourg, Laboratoire de Tectonique Moléculaire (UMR UDS-CNRS 7140), Strasbourg, France

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнаков, Москва, Россия

Оптические, электронные и фотофизические свойства порфиринов сделали их объектом пристального изучения, а также применения в качестве локов при создании молекулярных машин. сопряжённые порфириновые димеры занимают особое место в данных исследованиях, так как их электронные свойства напрямую зависят от конформации [1,2]. В данной работе представлена стратегия создания молекулярного переключателя на базе димера порфиринов, связанных посредством нескольких ацетиленовых мостиков (**Рис. 1**). Управление переключением молекулярного устройства осуществляется посредством обратимого присоединения бидентатной азотсодержащей «ручки» и посредством кислотно-основных равновесий.

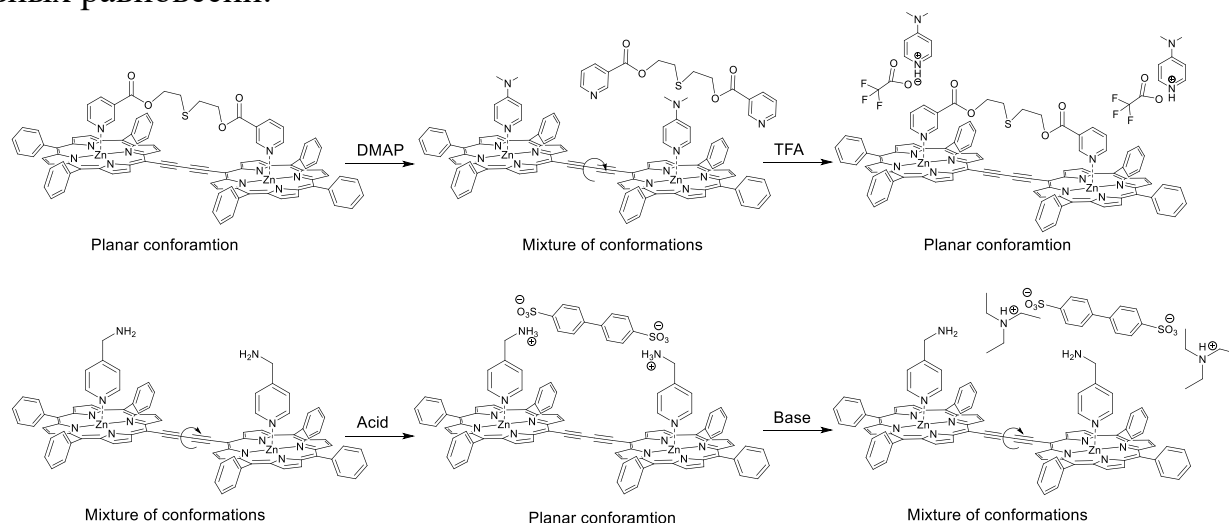


Рис. 1 Способы переключения исследуемого молекулярного устройства.

Контроль за переключением осуществлялся методом ЭСП. Также в работе были получены монокристаллы исследуемой системы с двумя различными аксиальными лигандами. Комплекс, связанный с «ручкой» имеет изогнутую геометрию, что ранее не наблюдалось для такого рода систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 14-13-01373.

[1] A. Tsuda et al. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 4884-4888.

[2] M.U. Winters et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7192-7199.

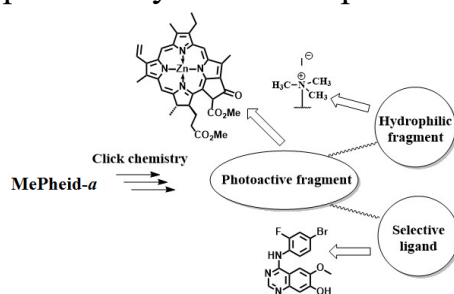
СОЗДАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АГЕНТОВ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИНОВЫЙ ФОТОАКТИВНЫЙ ФРАГМЕНТ И ХИНАЗОЛИНОВЫЙ ЛИГАНД СЕЛЕКТИВНОЙ ДОСТАВКИ¹

Отвагин В.Ф.^a, Нючев А.В.^a, Пескова Н.Н.^a, Балалаева И.В.^a,
Койфман О.И.^b, Федоров А.Ю.^a

^a Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

^b НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Россия
e-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-*e*₆ и 4-ариламинохиназолина, основанная на применении «клик-химии» [1]. Синтезирован ряд водорастворимых конъюгатов, которые могут быть использованы в комплексной фотодинамической и таргетной противоопухолевой терапии.



Для целевых соединений проведены исследования необходимых фотофизических характеристик, тесты *in vitro* по световой и темновой активности, изучено влияние наличия лиганда таргетной терапии в составе молекулы на биологическую активность.

Литература

[1] A.V. Nyuchev, V.F. Otvagin, A.E. Gavryushin, Y.I. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov. Synthesis of chlorin-(arylamino)quinazoline hybrids as models for multifunctional drug development. *Synthesis*, **2015**, 47, 3717-3726.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464 А), РНФ (грант № 16-13-10248) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.619.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

СИНТЕЗ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНОВ, ХИНАЗОЛИНОВ И НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОВ¹

Отвагин В.Ф.^a, Нючев А.В.^a, О.И. Койфман^b, Шмальц Х.-Г.^c, Федоров А.Ю.^a

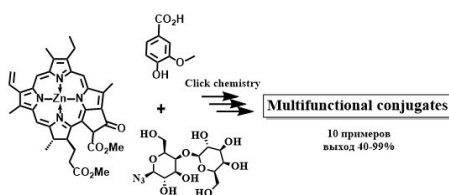
^a Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

^b НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Россия

^c Department of Chemistry, University of Cologne, Cologne, Greinstraße, 4, Germany

e-mail: Alex.Nyuchev@yandex.ru

Разработана схема получения [1] и синтезирован ряд гибридных молекул, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-*e*₆, 4-ариламинохиназолина и углеводы различного строения. Предлагаемая схема синтеза позволила получить мультифункциональные конъюгаты с различным соотношением структурных фрагментов.



Синтезированные соединения являются водорастворимыми мультифункциональными конъюгатами, способными демонстрировать фотодинамическую активность, а так же проявлять свойства препарата таргетной терапии и обладать свойствами селективной доставки в опухолевые ткани.

Литература

[1] A.V. Nyuchev, V.F. Otvagin, A.E. Gavryushin, Y.I. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov. Synthesis of chlorin-(aryl amino)quinazoline hybrids as models for multifunctional drug development. *Synthesis*, **2015**, 47, 3717-3726.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464), РНФ (грант № 16-13-10248) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.619.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

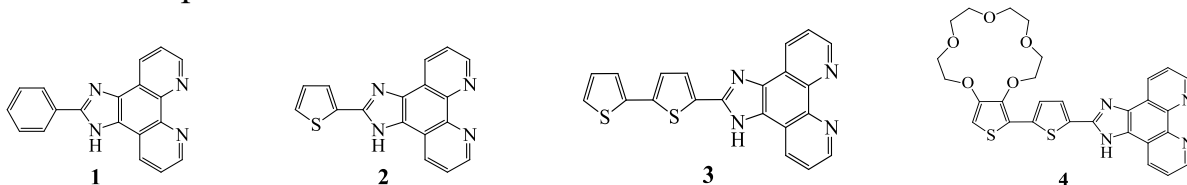
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНОМ Ca^{2+}

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

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

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3

Арил-имидазо-фенантролины и их металлоорганические комплексы играют важную роль в прикладной и медицинской химии. Краун-эфиры обладают уникальным свойством с высокой селективностью образовывать комплексы с различными катионами, что используется в органическом синтезе, аналитической химии, моделировании биологических систем. Сочетание в одной молекуле фрагментов краун-эфира, олиготиофена и имидазо-фенантролина позволяет расширить возможности применения таких систем в качестве оптических и электрохимических сенсоров.



Рисунки 1-4. Структуры исследуемых лигандов.

Для определения констант устойчивости комплексов лигандов с катионами Ca^{2+} использовался метод спектрофотометрического титрования. При комплексообразовании с перхлоратом кальция сначала происходит координация по фенантролиновому фрагменту с образованием комплекса **M:L** состава 1:2, далее образуется комплекс состава 1:1 и затем происходит координация по краун-эфирному фрагменту с образованием комплекса состава 2:1 (для краунсодержащего лиганда). Константы устойчивости комплексов определяли с помощью программы SpecFit32.

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости комплексов лигандов 1,2,3,4 с катионом кальция.

Лиганд	Логарифм константы комплексообразования для комплексов состава (лиганд : металл)		
	2:1	1:1	1:2
1	11.13±0.19	5.45±0.14	—
2	11.09±0.25	5.65±0.13	—
3	11.34±0.22	5.83±0.10	—
4	10.22±0.18	5.06±0.09	7.82±0.17

Впервые была обнаружена предпочтительная координация иона кальция по фенантролиновому фрагменту. Также в работе были изучены оптические и электрохимические свойства лигандов.¹

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-03045, 14-03-95105.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С КОМПЛЕКСАМИ АСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЁННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Поляков М.С., Басова Т.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Расширенная π -электронная система нанотрубок и графена делает их весьма привлекательными для модификации такими электрофильными частицами как фталоцианины.

В данной работе проводится сравнительный анализ структурных особенностей и сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) и восстановленного оксида графена (rGO), полученных методами ковалентной и нековалентной функционализации фталоцианинами металлов. Показано, что адсорбционно-резистивные газовые сенсоры на основе данных гибридных материалов обладают улучшенными характеристиками, что обусловлено синергетическим эффектом, в основе которого лежит комбинация практически важных свойств углеродных нанотрубок (псевдоодномерная электронная структура, высокая проводимость, большая площадь поверхности), и замещенных фталоцианинов металлов (высокая чувствительность к определенному набору определяемым веществам).

Были получены и исследованы гибридные материалы на основе SWCNT и асимметрично замещенных фталоцианинов МРс-Ру (М = Zn, Co (II), Cu (II), Zn(II), содержащих одну пиреновую и шесть полиоксоэтиленовых групп. Пиреновый заместитель был выбран для увеличения нековалентных π - π взаимодействий с углеродными нанотрубками. Показано, что чувствительность гибридных материалов к парам NH_3 уменьшается в следующей последовательности: ZnРс-ру > CuРс-ру > CoРс-ру > H₂Рс-ру, что по данным расчётов соотносится с величиной энергии связи между молекулой-аналитом NH_3 и центральным атомом металла фталоцианина.

Путём как ковалентной, так и нековалентной функционализации были получены гибриды SWCNT и rGO 1-[N-(2-метоксиэтил)-4-пентаамид]-8(11),15(18),22(25)-трис-{2-[2-(2-этоксиэтокси)этокси]-1-[2-((2-этоксиэтокси)этил)метил]этилокси} с цинк(II) фталоцианином. Проведено сравнительное исследование влияния ковалентного и нековалентного связывания фталоцианина на состав и структурные особенности гибридных материалов. Показано, что сенсорная чувствительность гибридов зависит от количества молекул фталоцианина, ковалентно или нековалентно присоединённых к углеродной матрице.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-10014.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АКВАКОБАЛАМИНА И АКВАГИДРОКСОКОБИНАМИДА С ИЗОНИАЗИДОМ

Сальников Д.С., Тумаков С.О., Деревеньков И.А., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
densal@isuct.ru*

Кобаламины (витамин В₁₂, Сbl) являются наиболее распространенными биоккомплексами кобальта. Ион кобальта в кобаламинах связан экваториально с корриновым макроциклом и аксиально с 5,6-диметилбензимидазольным нуклеотидом (в нижнем положении) и различными группами X (в верхнем положении; X = H₂O, CH₃⁻, CN⁻ и др.). Кобинамид (Сbi) представляет собой аналог кобаламина, в структуре которого отсутствует нуклеотидный фрагмент. Известно, что аквакобаламин (H₂OCbl(III)) и некоторые из комплексов кобинамида(III) (сульфито-, нитро-, аквагидроксо-) являются эффективными антидотами цианида и сероводорода [1].

В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакций H₂OCbl(III) и аквагидроксокобинамида ((H₂O)(HO⁻)Сbi(III)) с изониазидом (гидразидом изоникотиновой кислоты, INH). Последний часто используется в качестве противотуберкулезного препарата, высокие дозы которого представляют опасность для здоровья человека.

Установлено, что реакция между H₂OCbl(III) и INH приводит к образованию комплекса. Механизм реакции включает обратимые стадии замещения молекулы воды нейтральной молекулой INH, образования O-связанного комплекса и депротонирования связанной молекулы INH.

В отличие от реакции с H₂OCbl(III), конечным продуктом взаимодействия INH с (H₂O)(HO⁻)Сbi(III) является одноэлектронно восстановленный кобинамид (Сbi(II)). Предложен механизм реакции.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-3661.2015.3

[1] I.A. Dereven'kov, D.S. Salnikov, R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov, O.I. Koifman, Coord. Chem. Rev., 2016, 309, 68-83.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОРРОЛОВ A₂B-ТИПА

Семенишин Н.Н., Русакова Н.В.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Одесса, Украина*

Одной из основных практически значимых особенностей всех ароматических тетрапиррольных макроциклов является их способность к высокоэффективному светопоглощению и эмиссии в видимой и ближней ИК-области. Благодаря этому, данные макроциклы и их комплексы с различными металлами уже используются как сенсорные системы для определения различных металлов, газов и прочих веществ, компоненты солнечных батарей, агенты для фотодинамической терапии и т.д.

Интерес к корролам, как к отдельному классу порфириноидов, продиктован, прежде всего, их необычными эмиссионными характеристиками по сравнению с порфиринами: они не обладают фосфоресценцией (за исключением некоторых производных), квантовый выход их молекулярной флуоресценции может достигать абсолютного значения 0.76. Кроме этого, они обладают особым сродством ко многим трёхзарядным катионам и могут стабилизировать степень окисления +3 у ионов металлов с переменной валентностью.

В настоящей работе рассматривается синтез корролов A₂B-типа – 10-фенил-5,15-ди(пентафторфенил)коррола, а также его *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилзамещённых моно-нитро- и моно-аминопроизводных. Синтез проводили, используя одну из самых удобных методик получения A₂B-корролов – взаимодействием соответствующего дипиррометана с альдегидом в соотношении 2:1 в среде MeOH-H₂O-HCl.

В ходе выполнения синтетической части работы была обнаружена существенная разница в эмиссионных свойствах 10-(4-нитрофенил)-5,15-ди(пентафторфенил)коррола и 10-(4-аминофенил)-5,15-ди(пентафторфенил) коррола. Поэтому в дальнейшем ряд соединений был расширен для более глубокого анализа полученного эффекта - проведен синтез *орто*- и *мета*-изомеров.

В работе обсуждается полученный эффект на основании влияния электронных и стерических факторов, а также особенностей структуры исследуемых соединений.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫХ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

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

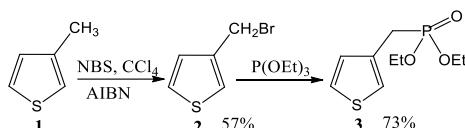
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3

Поликонденсированные тиофенсодержащие соединения являются предметом интенсивного изучения в последние годы благодаря их высокому потенциалу в качестве биологически активных веществ, возможности использования как модельных соединений для анализа высококипящих нефтяных фракций и создания на их основе новых оптоэлектронных устройств.

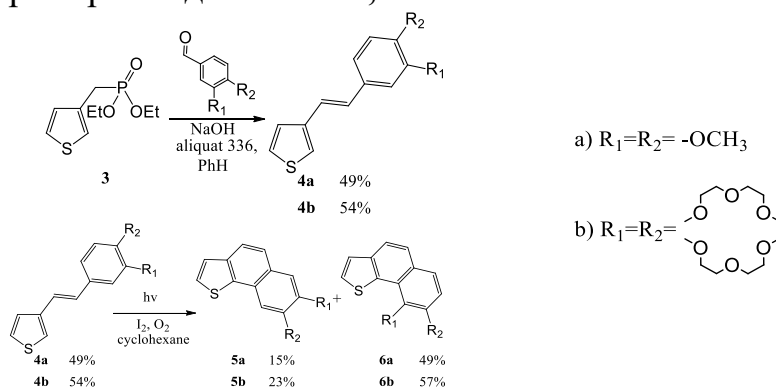
Удобным методом синтеза подобных соединений является окислительная фотоциклизация соответствующих тиенилфенилэтенон. Альтернативные способы получения являются многостадийными и трудоемкими.

Синтез осуществлялся по следующей схеме:

Полупродукт **3** был получен в две стадии селективным радикальным бромированием 3-метилтиофена **1**, с последующим введением его в реакцию Михаэлиса-Арбузова:



Далее соединение **3** вводили в реакцию с различными альдегидами. Полученные 3-стирилтиофены вводили в реакцию фотоциклизации. Типичная процедура на примере соединений **4a**, **4b**:



Реакция фотоциклизации проводилась по следующей методике: растворы тиенилфенилэтенон и 10 мольных процентов йода в циклогексане помещали в фотохимический реактор и облучали ртутной лампой полного света мощностью 125 Вт в течении 3-8 минут.

После обработки целевые продукты выделяли с помощью колоночной хроматографии.¹

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-03045, 14-03-95105.

СИНТЕЗ β -ПОРФИРАЗИНАТОВ МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛАВАЮЩИХ МОНОСЛОЁВ Mg-КОМПЛЕКСА

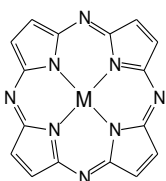
Харитоновна Н.В.¹, Майорова Л.А.¹, Стужин П.А.¹, Койфман О.И.^{1,2}

¹Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

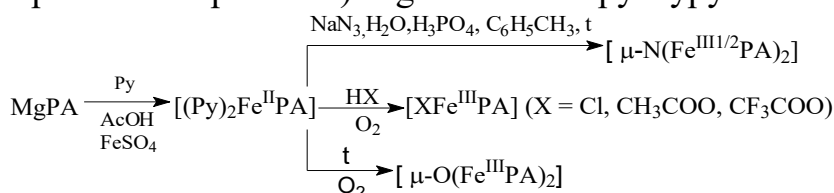
²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
Kharitonovanadya@mail.ru

Производные порфиринов представляют интерес для применения в качестве катализаторов, сенсорных устройств, полупроводниковых и жидкокристаллических материалов. Мезо-азазамещённые порфирины из-за своей труднодоступности являются менее изученными, чем остальные представители порфиринового ряда. Однако эти соединения обладают особыми свойствами, так как имеют дополнительные периферические донорные центры, которые могут существенно влиять на процессы сольватации и межмолекулярные взаимодействия в растворе, в тонких плёнках и в кристаллах.

В данной работе обсуждается: 1) синтез комплексов незамещённого порфирина с магнием (MgPA) и железом (Fe(II) [(Py)₂Fe^{II}PA], Fe(III) [XFe^{III}PA] (X = Cl, CH₃COO, CF₃COO) μ -оксодимерный комплекс [μ -O(Fe^{III}PA)₂], μ -нитридный аналог [μ -N(Fe^{III/2}PA)₂]), 2) исследование влияния условий формирования монослоёв (исходная степень покрытия поверхности) MgPA на их структуру.



MPA- порфи-
разин-М
Где М=Mg, Fe



Исследование плавающих слоев порфиразината магния, полученных из раствора в дихлорметане, содержащем 5% метанола, показало, что при исходной степени покрытия поверхности $c_{\text{face}} = 20\%$ структурными элементами монослоя являются двумерные М-наноагрегаты с *face-on*, а при $c_{\text{face}} = 40\%$ с *edge-on* расположением молекул в них.

Работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ [15-42-03211-а](#) и [14-03-91054](#)

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ НА СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СИСТЕМ В ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ

Шершнев И.В.¹, Глаголев Н.Н., Брагина Н.А.², Соловьева А.Б.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Московский технологический университет", 119454, г.
Москва, пр-т Вернадского, д.78

Создание иммобилизованных на неорганических или полимерных носителях каталитических систем позволяет преодолеть многие существенные недостатки гомогенных катализаторов, прежде всего, низкую стабильность и сложность отделения от конечных продуктов реакции. Одним из эффективных способов иммобилизации катализаторов может оказаться сверхкритическая флюидная импрегнация (СКФ-импрегнация) полимеров разной природы, в частности с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), из-за низких значений критической точки ($P_c=7,38$ МПа, $T_c=31,1$ °С) и экологичности. Цель данной работы - создание методом СКФ-импрегнации в среде СК-СО₂ порфириносодержащих каталитических систем для фотосенсибилизированного окисления ароматических и стероидных олефинов синглетным кислородом (¹O₂) и изучение основных закономерностей и факторов, влияющих на содержание порфиринов в полимерных матрицах, а так же их каталитические свойства.

Впервые в среде СК-СО₂ осуществлена иммобилизация фторзамещенных тетрафенилпорфиринов на сополимеры тетрафторэтилена. Изучено влияние условий иммобилизации (температура и давление СК-СО₂, время реакции, присутствие соразтворителей) и полярности носителя на содержание порфиринов в полимере. Исследована активность полученных порфириносодержащих полимерных систем в фотосенсибилизированном окислении антрацена и холестерина синглетным кислородом в среде СК-СО₂. Показано, что константа скорости фотоокисления антрацена в присутствии фторзамещенных порфиринов, иммобилизованных на сополимере МФ-4СК (содержащем полярные сульфогруппы), экстремально зависит как от содержания порфирина, так и от толщины полимерного носителя. Продемонстрирована перспективность порфириносодержащих полимерных катализаторов на основе МФ-4СК для проведения реакции фотоокисления холестерина и получения целевых противоопухолевых агентов.¹

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-32-00557)

ОПТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ С МЕРКАПТО-ГРУППАМИ

Ягодин А.В.^{a,b}, Мартынов А.Г.^a, Горбунова Ю.Г.^{a,c}, Цивадзе А.Ю.^{a,c}, David O. Oluwole^d, Tebello Nyokong^d

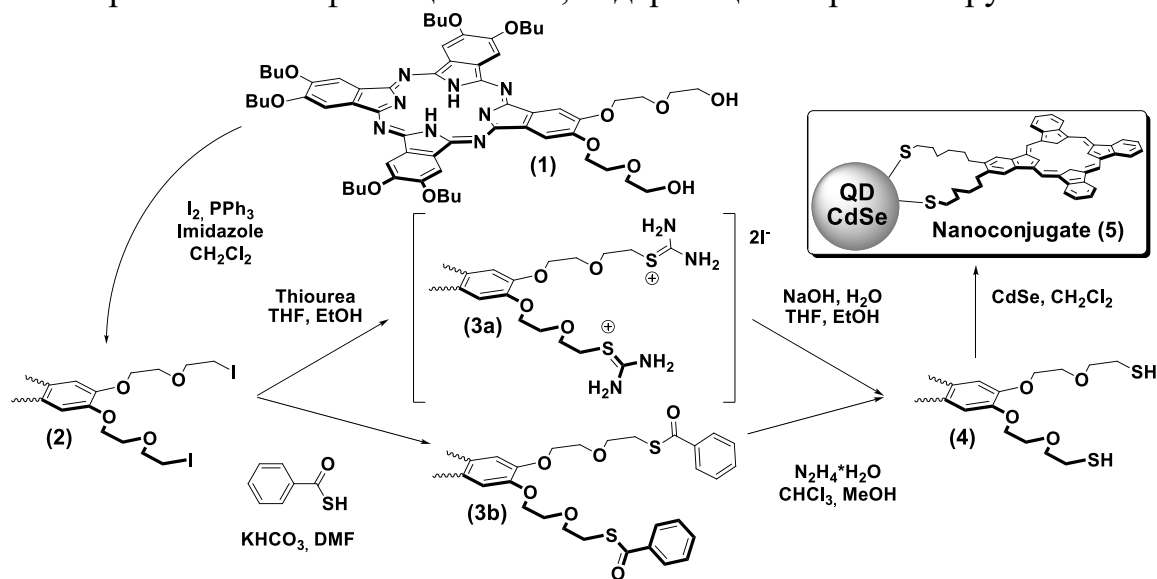
^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

^b Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская площадь, д.9, Москва, 125047, Россия

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

^d Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa

Разработка методов направленного синтеза несимметричных фталоцианинов, содержащих якорные группы, для их дальнейшей пришивки к поверхности функциональных наночастиц и наноматериалов является важной задачей. В данной работе исходя из лиганда **1** замещением терминальных ОН-групп на атомы йода с последующим взаимодействием полученного йодида **2** с тиомочевинной или тиобензойной кислотой и гидролизом промежуточных соединений **3a** и **3b** был синтезирован новый фталоцианин **4**, содержащий меркапто-группы.



Фталоцианин **4** проявляет свойства оптического ограничителя лазерного излучения с длиной волны 532 нм, а его конъюгация с квантовыми точками CdSe позволяет получить нанокомпозит **5** с улучшенными нелинейно-оптическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-01373.

ГИБРИДНЫЕ УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЁНКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ПРИ ФДТ

Новак Д.Н.¹, Николаев А.А.², Шокуров А.В.¹, Зайцева А.В.¹, Грин М.А.³,
Селектор С.Л.¹, Арсланов В.В.¹

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

² *Кубанский Государственный Университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

³ *Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского 86*

Идея использования фосфолипидных бислоев в качестве простых моделей биологических мембран находит все более широкий круг последователей по всему миру. Исследование изменений структуры таких бислоев в процессе их фотосенсибилизированной деградации ведется в рамках разработки и испытаний новых агентов для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Поэтому основной целью данной работы стала разработка методов формирования модельных липидных бислоев на основе липида РОРС, содержащих известный фотосенсибилизатор (ФС) метиловый эфир феофорбида *a* (MeFa) и оценка возможности использования полученных бислоев для изучения механизмов фотодеструкции модельных биологических мембран в присутствии ФС.

В данной работе подобные модельные системы формировались на поверхности твердых субстратов с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера, который позволяет четко контролировать структуру получаемых бислоев. С помощью методов измерения краевых углов смачивания и флуоресцентной микроскопии оптимизирован молекулярный состав модели биологической мембраны на основе смешанных монослоев РОРС с ФС MeFa. Установлено, что при мольном соотношении компонентов 10:1 модельная система сохраняет свойства липидного бислоя, а ФС распределён в ней равномерно. При исследовании фотодеструкции такой модельной мембраны под действием синглетного кислорода, генерируемого при облучении ФС, продемонстрировано, что изменение контактного угла смачивания бислоя в процессе облучения может служить показательной характеристикой процесса разрушения модельного бислоя. Методом атомно-силовой микроскопии обнаружено зарегистрированы явные изменения структуры поверхности модельного бислоя, содержащего ФС, после облучения видимым светом в течение 150 мин. Морфология контрольного бислоя, не содержащего ФС, после аналогичного облучения осталась без изменений, что свидетельствует о высокой эффективности работы MeFa в предложенной модельной мембране.

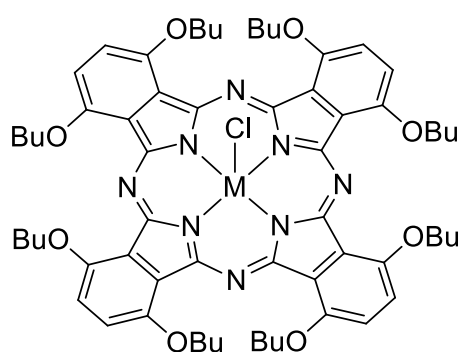
Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-33-50178 мол_нр

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕПЕРИФЕРИЙНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Сафонова Е.А.,^а Половкова М.А.,^а Мешков И.Н.,^а
Горбунова Ю.Г.,^{а,б} Цивадзе А.Ю.^{а,б}

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

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



M=Ga, In

Фталоцианины (Pc), с поглощением в ближней ИК-области представляют значительный интерес в качестве фотосенсибилизаторов для медицины. Непериферийно-замещенные Pc особо перспективны для решения этих задач, так как установлено, что введение электронодонорных заместителей в периферийные положения приводят к существенному сдвигу основных полос поглощения в

ближнюю ИК-область.¹ Однако их фотохимические свойства по сравнению с периферийными производными малоизучены. С другой стороны, комплексы Pc с такими диамагнитными ионами как Al^{3+} , Ga^{3+} обладают высоким квантовым выходом триплетного состояния и продолжительностью его времени жизни, что является необходимым условием эффективного фотосенсибилизатора.

В данной работе описаны подходы к получению и выделению α -октабутоксифталоцианинатов Al^{3+} , Ga^{3+} (см. рис.) Полученные комплексы обладают поглощением в ближней ИК-области, вплоть до 770 нм. Фотохимические исследования выявили интенсивную флуоресценцию комплексов и способность к генерации синглетного кислорода. Как и ожидалось, квантовый выход генерации синглетного кислорода оказался выше для комплекса индия, чем для фталоцианината галлия, однако, оба уступают фталоцианинату цинка, использовавшемуся в качестве стандарта. Можно предположить, что это связано со способностью комплексов к образованию межмолекулярных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-01373 и РФФИ 16-33-01087 мол_а.

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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

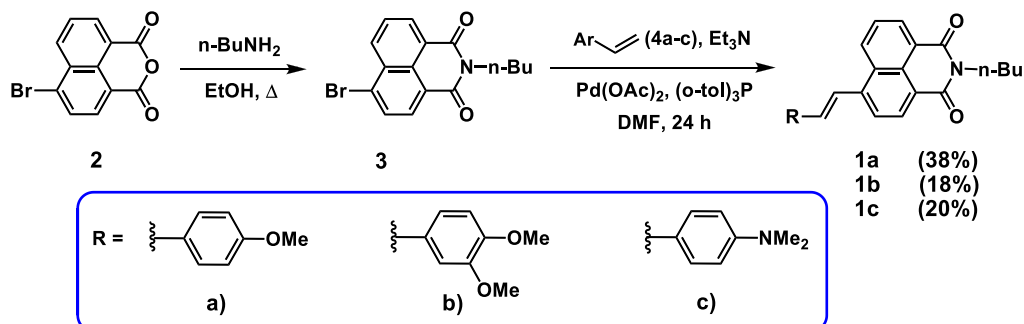
FLUORESCENT DYES BASED ON THE 4-STYRYL-1,8-NAPHTHALIMIDE: SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES

Arkhipova A.N.^a, Panchehko P.A.^a, Zakharko M.A.^a, Fedorov Yu.V.^a, Fedorova O.A.^a, Jonusauskas G.^b

^a A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Russia, 119991, GSP-1, Moscow, V-334, Vavilova St. 28

^b *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), UMR CNRS 5798, Bordeaux University, 33405, 351 Cours de la Libération, Talence, France*
E-mail: antonina@ineos.ac.ru

Currently, methods of optical fluorescence spectroscopy are of great importance in biological and biomedical research. With the advent of fluorescence microscopy organic luminophores have been used as molecular probes, imaging reagents and sensors allowing the study of biological macromolecules. Derivatives of 1,8-naphthalimide are practically important class of organic luminophores which is used in many areas of science and technology such as optical bleaching, fluorescent defectoscopy, conversion of solar energy, creation of optical memory elements and electroluminescent devices. Because its intensive fluorescence in the visible spectrum, high photostability and relative simplicity of the synthetic ways to directed modification of the molecule structure such compounds are attractive for the use as fluorescent dyes for applications in biology and medicine.



Scheme 1. Synthesis of 4-styryl-1,8-naphthalimide derivatives

In this paper we present the synthesis and study of spectral and luminescent properties of 4-styryl-*N*-butyl-1,8-naphthalimide derivatives, containing styryl moiety with one methoxy group (**1a**), two methoxy groups (**1b**) and *N,N*-dimethylaminogroup (**1c**). Compounds **1a** - **c** are characterized by long-wave absorption band whose maximum shifts bathochromic at transition from methoxy substituted derivative **1a** to dimethylamino substituted naphthalimide **1c**, and intensive fluorescence in the visible spectrum. All the compounds show significant solvatochromism and solvatofluorochromism.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research № 16-33-00581.

СБОРКА ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРИДИЛ ПОРФИРИНОВ И КАТИОНОВ ЦИНКА

Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Звягина А.И.,
Енакиева Ю.Ю., Попов С.В.

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

Дизайн функциональных материалов с большим диапазоном практически важных свойств относится к одной из наиболее активно развивающихся областей современной науки. При этом особое внимание уделяется гибридным материалам, в которых за счет сочетания органических и неорганических составляющих удается добиться уникальной комбинации свойств и легкости их регулирования.Metalloorganic frameworks (MOFs), или пористые координационные полимеры относятся к таким материалам. Полученные недавно обнадеживающие результаты по формированию пленок и покрытий на основе MOF придали мощный импульс исследованиям в этом направлении. Бурный рост интереса к таким системам в первую очередь связан с возможностями использования MOF на поверхности (POMOF) для создания различных фотонных и электронных устройств, сенсоров и других миниатюрных приборов. В настоящей работе рассмотрены вопросы формирования планарных элементов поверхностных металлоорганических каркасов на основе тетрапиридил порфиринов с использованием техники Ленгмюра-Блоджетт. Среди многих факторов, определяющих возможность получения в монослоях Ленгмюра из этих молекул, протяженных 2D сеток совершенной структуры с face-on ориентацией дискотиков, рассмотрены те, которые имеют критическое значение и относятся к начальным стадиям формирования планарных строительных элементов каркасов, а также к роли катионов в получении однородных структур с участием свободного основания или его комплекса. Обсуждаются различия в процессах образования металлокомплексов порфиринов в растворе и в организованной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512.

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИФИЛЬНЫЙ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЙ СОЛЬВАТОХРОМНЫЙ РЕЦЕПТОР-РЕПОРТЕР

Арсланов В.В., Ермакова Е.В., Шерстнева Т.А., Морозова Н.И.

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

Метод флуоресцентных зондов относится к одному из наиболее востребованных инструментов исследования свойств различных объектов и процессов. Актуальным направлением использования флуоресцентных зондов является сенсорика. В настоящее время приоритетной областью сенсорики являются супрамолекулярные сенсоры, представляющие собой ансамбли, как правило, дифильных лигандов. За счет самоорганизации они образуют планарные ультратонкие пленки и мембраны или высокодисперсные, например, мицеллярные системы. Недавно на примере дифильных производных аминокантрахинона (САН *) мы показали, что чувствительность планарных супрамолекулярных датчиков превышает этот показатель для колориметрических (молекулярных) сенсоров, причем, планарные датчики работают в водной среде, что существенно для зондирования объектов биологической природы, катионов и анионов.

В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность одновременного использования дифильного фотоактивного лиганда в качестве мицеллярного сенсора и сольватохромного зонда для определения своего положения в мицелле. Полярность микроокружения репортера в смешанных «инженерных» мицеллах ТХ100/САН оценена с помощью предложенного в настоящей работе «относительного параметра полярности», позволяющего сравнивать результаты, полученные для различных сольватохромных моделей.

Структура «инженерной» мицеллы, содержащей практически нерастворимый в воде лиганд, обеспечивает возможность определения ионов металлов в водных средах. Показано, что интенсивность флуоресценции мицеллярной системы, содержащей САН и ТХ100, в несколько раз превышает этот параметр для раствора САН. Продemonстрирована эффективность использования мицеллярного супрамолекулярного сенсора для определения катионов ртути.

**) САН синтезирован в Институте Молекулярной химии Университета Бургундии (Франция)*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант 16-29-05272 Офи_м

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ СТЕАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Gd (III)

Бузько В.Ю.^{1,2}, Чуйко Г.Ю.¹, Соколов М.Е.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

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

BuzkoNMR@mail.ru

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

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

Таблица 1

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

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

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

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

Бузько В.Ю.^{1,2}, Чуйко Г.Ю.¹, Соколов М.Е.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

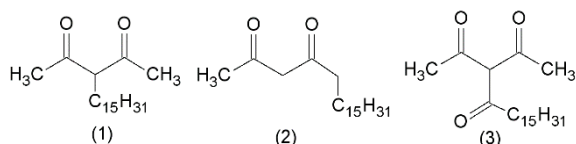
²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов
и соединений, РМЦ «Югтехинформ», г. Краснодар

BuzkoNMR@mail.ru

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе β -дикетонатов с длинными углеводородными заместителями ($C_n > 14$), а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов (III) являются достаточно интересными объектами для исследований с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Это связано с возможностью формирования желаемых химических, фотофизических, электрохимических и др. свойств у таких пленок при разработке тонкопленочных хемосенсорных и электролюминесцентных устройств, а также устройств молекулярной электроники.

Так как процесс комплексообразования β -дикетонатов с ионами лантаноидов (III) сам по себе зависит от большого количества факторов, а при его протекании на границе раздела фаз (водная фаза / ПЛБ) он еще больше усложняется, для изучения подобных систем экспериментально требуется большое количество временных затрат. В связи с этим, привлечение к решению таких задач методов математического моделирования позволит значительно упростить и ускорить данные исследования.

Методом молекулярной механики (ММ+) на поверхности водной фазы нами было проведено моделирование структуры монослоев β -дикетонатов, на основе ацетилацетона, имеющих пентадецильный заместитель в α - и γ -положении (нонадекан-2,4-дион (1) и 3-пентадецил-2,4-пентандион (2) соответственно), а также трион (3-пальметоилпентан-2,4-дион (3)).



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

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

СИНТЕЗ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

Глушко В.Н., Блохина Л.И., Анисимова Е.Э.

ФГУП «ИРЕА», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3

Аминокраун-эфиры можно отнести к мономерам нового типа. Они способны прививаться особыми способами к полимерной цепи, иммобилизоваться на носителе или быть исходными объектами для создания на их основе новых азотсодержащих краун-структур.

На основе краун-эфиров возможно синтезировать адсорбционные материалы, сорбционная способность которых может быть увеличена за счет химической привязки к ним краун-эфирных фрагментов.

Нами исследован процесс получения ряда аминопроизводных краун-эфиров, а именно диаминодibenзо-18-краун-6, диаминодibenзо-21-краун-7, диаминодibenзо-24-краун-8. Показано, что нитрование соответствующих дибензо-краун-эфиров необходимо проводить разбавленной азотной кислотой с целью исключения нежелательных окислительных процессов, а восстановление полученных нитросоединений гидразин-гидратом на никеле Ренея. Методом ГЖХ и МС изучена кинетика процесса получения дибензо-24-краун-8. Установлено, что оптимальное время проведения процесса синтеза 11 часов, выход ДБ24К8 составляет 58%. Основными побочными продуктами являются бензо-12-краун-4, изопропиловый эфир триэтиленгликоля и 1,2-бис(2-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)бензол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидий № 14.576.21.0024 от 27 июня 2014 г. (проект № RFMEFI57614X0024).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ 4-АМИНОБЕНЗО-15-КРАУН-5

Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Анисимова Е.Э.

ФГУП «ИРЕА», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3

Краун-эфир, содержащий в фенильных кольцах активную аминогруппу, представляет особый интерес в связи со способностью этой группы к различным химическим превращениям.

4-Аминобензо-15-краун-5 является важным составным блоком для конструирования светочувствительных молекулярных устройств в сложных супрамолекулярных системах различного назначения.

Исследован технологически доступный метод синтеза 4-аминобензо-15-краун-5, основанный на конденсации пирокатехина с дихлоридом тетраэтиленгликоля с последующим нитрованием бензо-15-краун-5 и восстановлением полученного нитросоединения гидразин-гидратом на никеле Ренея.

Изучена кинетика процесса получения бензо-15-краун-5 методом ГЖХ, определены содержания примесей и целевого продукта. Установлено, что при проведении реакции в среде *n*-бутанола помимо бензо-15-краун-5 образуются 1-хлор-11-гидрокси-тетраэтиленгликоль и 2-(2-(2-(2-(2-хлорэтокси)этокси)этокси)этокси)фенол. Процесс конденсации заканчивается за 7 часов, при этом содержание Б15К5 в реакционной массе составляет 82,1%, а содержание вышеуказанных примесей составляет 8,1% и 4,1% соответственно.

4-аминобензо-15-краун-5 получали с выходом 63,5% гидрированием нитросоединения гидразин-гидратом в среде метилового спирта. Температура плавления полученного амина 79-80°C, он охарактеризован методами хроматомасс-спектрометрии, элементного анализа, ¹³C-ЯМР-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидий № 14.576.21.0024 от 27 июня 2014 г. (проект № RFMEFI57614X0024).

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ, АДсорБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Градова М.А., Лобанов А.В., Иванов В.Б.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.*

Металлокомплексы фталоцианинов активно используются в качестве фотосенсибилизаторов и редокс-катализаторов в модельных системах. Однако, широкое применение данного класса соединений на практике ограничено их малой растворимостью в большинстве органических растворителей, а также склонностью к самоассоциации с образованием агрегатов различного типа. Одним из способов контроля над агрегационным состоянием и, как следствие, фотофизическими свойствами хромофоров является их иммобилизация на поверхности твердого носителя.

Ранее нами были исследованы фотофизические свойства и фотохимическая активность нанопигментов, полученных при нанесении фталоцианинов алюминия и цинка на нанодисперсный монтмориллонит, модифицированный катионными ПАВ. Полученные фотокатализаторы обеспечивали стабилизацию мономолекулярной формы хромофоров и обладали высокой активностью в реакции фотосенсибилизированного окисления модельного субстрата (9,10-дифенилантрацена) кислородом воздуха при облучении видимым светом [1].

В данной работе рассматривается методика получения и фотофизические свойства дисперсий и полимерных пленок с другими металлокомплексами фталоцианинов, адсорбированными на поверхности нанодисперсных частиц модифицированного монтмориллонита. Особое внимание уделяется агрегационному состоянию хромофоров в адсорбционном слое, а также межхромофорному взаимодействию на поверхности носителя при нанесении смеси различных металлокомплексов фталоцианинов.

Помимо стабильных прозрачных дисперсий в толуоле нами также были получены полимерные пленки на основе фторопластов, содержащие наноразмерные частицы модифицированного монтмориллонита с адсорбированными молекулами фталоцианинов. Данные наноконпозиты отличаются высокой фотостабильностью и инертностью в отношении большинства растворителей, что открывает возможности их применения в качестве гетерогенных катализаторов и фотосенсибилизаторов.

1. Заводчикова А.А., Лобанов А.В., Иванов В.Б. Фотокатализаторы на основе фталоцианинов алюминия и цинка, нанесенных на модифицированный монтмориллонит // *Известия РАН. Серия химическая.* – 2013. – №7. – С. 1604-1608.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Жигунов Ф.Н.¹, Винокуров Е.Г.^{1,2}, Зуев К.В.^{1,2},
Мурадова А.Г.¹, Перевалов В.П.¹

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

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

Эффективность использования ценных свойств металлокомплексов фталоцианинов (МРС) во многих перспективных областях (фотодинамическая терапия онкозаболеваний, молекулярные устройства, композиционные покрытия, «зелёные» краски и др.) существенным образом определяется стабильностью их водных дисперсий. Ключевая роль в стабилизации таких систем отводится наличию и величине заряда на поверхности частиц [1]. Известно [2,3], что введение в молекулы гидрофобных МРС ионогенных групп позволяет гидрофилизировать поверхность их частиц и обеспечивает стабилизацию водных суспензий.

Авторами было проведено химическое модифицирование фталоцианинатов Cu(II), Co(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II), Mn(II) и Ga(III)Cl за счет обработки поверхности их частиц солями бензолдиазония, содержащими в качестве заместителей фрагменты $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. Для водных 0,1 и 0,005 мас. % суспензий данных МРС были измерены электрокинетические свойства при разных значениях pH. Установлено, что природа координированного иона металла оказывает влияние на величину ζ -потенциала преимущественно в щелочной области. Для суспензий необработанных МРС при pH~8 ζ -потенциал составлял $(-15) \div (-25)$ мВ, что недостаточно для обеспечения электростатической стабилизации. В суспензиях карбоксилированного CuРС при pH~6 достигается $\zeta \approx (-30)$ мВ, а при pH~7 $\zeta \approx (-45)$ мВ, что обеспечивает стабильность дисперсий. В щелочных растворах (pH>8) ζ смещается в сторону отрицательных значений при переходе от ионов p-элементов (Sn, Pb) к d-элементам (Co, Cu, Zn). Так, при pH~8 для карбоксилированных SnРС и CuРС $\zeta \approx (-21)$ и (-45) мВ соответственно. В ряду МРС (немодиф.), МРС–ОН, МРС–COOH и МРС–SO₃H pH($\zeta=0$) закономерно (симбатно pK_a) смещается в кислую область (от 5 до 0).

1. Dong J., Corti D.S., Franses E.I. // *Langmuir*. 2010. 26(10). P. 6995.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. Койфмана О.И. 2-е изд. М.: Красанд, 2012. 480 с.
3. Зуев К.В., Смирчек В.А., Федосеева М.С. и др. // *Химическая промышленность сегодня*. 2015. № 8. С. 24.

СПЕКТРЫ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

¹ *Исследование выполнено при поддержке РФФ (гр. № 15-13-00126)*

ТЕТРАСУЛЬФОФЕНИЛПОРФИРИНА И ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПЛЕНОК Ag

Гоголева С.Д.¹, Лавыш А.В.¹, Мотевич И.Г.¹, Оскирко В.Ф.¹,
Стрекаль Н.Д.¹, Шейнин В.Б.², Койфман О.И.³, Зенькевич Э.И.⁴, Маскевич С.А.¹

¹Гродненский государственный университет им. Я.Купалы, Гродно, Беларусь

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

⁴Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

В последние 10 лет отмечается устойчивый интерес к получению и исследованию структуры, состава и конформационной динамики порфириновых нанотрубок (ПНТ). Такие трубки, формируемые за счет электростатических взаимодействий разноименно заряженных молекул порфиринов, представляют новый класс самособирающихся нанообъектов, в которых структурные единицы могут направленно изменяться с целью формирования требуемых структурных и функциональных свойств. Интерес к ПНТ связан с их применениями в нанокатализе и наноэлектронике.

Целью наших исследований является разработка принципов направленной (рН-зависимой) самосборки ПНТ различной морфологии (однослойные и многослойные), изучение их спектрально-кинетических характеристик, а также формирование и оптимизация новых металлоорганических материалов на основе ПНТ и плазмонных пленок серебра (ППС) с выраженными функциональными характеристиками. В докладе обсуждаются спектры поглощения, комбинационного рассеяния (КР) цвиттериона тетра-сульфофенилпорфирина (ТСФП) в водных растворах при рН 1 в условиях формирования ПНТ. Имобилизация ТСФП на поверхности плазмонных пленок серебра (ППС) осуществлялась быстрым переносом взвеси молекул в раствор с рН 5 и на поверхность пленки для предотвращения деградации пленки серебра. Регистрация спектров КР проводилась с использованием сканирующего конфокального микроскопа, сопряженного со спектрометром Nanofinder S, 3D AFM изображения объектов исследования были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Spectra Solar.

Впервые получены пространственно разрешенные спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) этих объектов. Различия в ГКР-спектрах ПНТ и сферолитов ТСФП обсуждаются на основании квантово-химических расчетов колебательных полос для молекулы ТСФП. Выявлены колебательные полосы, чувствительные к переходу трубка-сферолит. Полученные результаты можно рассматривать как основу для разработки способов контроля направленной самосборкой металлоорганических нанокомпозитов на основе порфиринов и плазмонных пленок серебра.

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3» (Беларусь).

ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЯ

Зенькевич Э.И.¹, Старухин А.С.², Кньюкшто В.Н.²

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

²Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск, Беларусь

Результаты исследований, выполненных в последнее десятилетие, показывают, что при разработке физико-химических основ создания новых материалов в современных нанотехнологиях и молекулярной электронике отмечается устойчивый интерес к использованию мультимолекулярных систем или комплексов на основе органических (в том числе и тетрапиррольных) и металло-органических соединений. Такие системы составляют элементную базу молекулярных сенсоров, одномерных молекулярных проводников, логических ячеек, элементов памяти и т.д., которые могут быть использованы в фотонных, электронных или оптоэлектронных устройствах. В ряде случаев фотоиндуцированные процессы в таких системах могут протекать с участием возбужденных метастабильных состояний (триплетных - для тетрапиррольных соединений), свойства которых принципиально зависят от природы центрального иона металла, а также стерических взаимодействий боковых заместителей.

В докладе приводятся основные закономерности формирования спектральных и кинетических параметров триплетных состояний тетрапиррольных макроциклов, а также рассматриваются современные экспериментальные методы их исследования. Рассматриваются причины, приводящие к изменению свойств T-состояний и формированию спин-запрещенных синглет-триплетных переходов (плоские деформации π -сопряженных макроциклов, динамическая непланарность стерически напряженных порфиринов и их химических димеров, роль центрального иона металла, наличие состояний с переносом заряда). Анализируются механизмы фотоиндуцированных процессов и пути дезактивации возбужденных триплетных состояний тетрапиррольных соединений в условиях межмолекулярных взаимодействий, а также при формировании мультимолекулярных систем: диффузионно-контролируемый T-T перенос энергии; дальнедействующий диполь-дипольный перенос энергии с участием T-состояний; T-T перенос и обменные d- π взаимодействия в химических димерах порфиринов; фотоиндуцированный перенос электрона с участием триплетных состояний (sequential and superexchange).

В заключение приводятся примеры практического использования порфириновых соединений, основанного на свойствах их возбужденных состояний (генерация синглетного кислорода нанокompозитами, сенсоры кислорода, температурные датчики, порфириновая память и т.д.).

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3 и 3.04» (Беларусь).

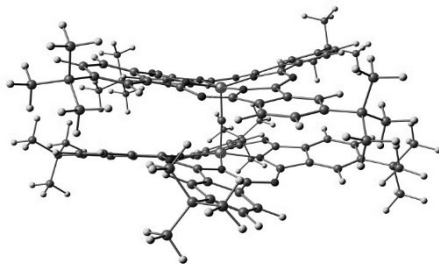
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНАТА Fe(IV) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ.

Зайцева С.В.¹, Симонова О.Р.¹, Кудрик Е.В.², Койфман О.И.^{1,2}.

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, Академическая, д. 1. E-mail: svz@isc-ras.ru*

² *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Широкий спектр применения фталоцианинатов металлов в промышленности, медицине и фармакологии вызывает интерес к исследованию этих соединений. Уникальные свойства фталоцианинатов металлов обусловлены строением макросистемы и ее способностью стабилизировать окисленные и восстановленные формы. Одними из наиболее перспективных представителей этой группы соединений являются μ -нитридо -и μ -карбидодимерные комплексы. Они проявляют хорошие каталитические свойства во многих химических и биологических процессах и, в отличие от μ -оксодимерных тетрапиррольных макроциклических комплексов, обладают высокой стабильностью в растворах.



С целью моделирования ферментативных окислительных процессов и понимания их механизма остаются актуальными исследования взаимодействия димерных тетрапиррольных макроциклических комплексов с различными пероксидами и дикислородом.

В рамках этих исследований нами изучена реакция μ -карбидодимерного тетра-трет-бутилфталоцианината Fe(IV) с трет-бутилпероксидом и перекисью дикумола в бензоле. Получены кинетические характеристики и предложен возможный механизм реакции. Определена структура интермедиатов и продуктов реакции. Установлено, что в результате разрыва связи O-O в координированном на атоме железа пероксиде, образуется активная окислительная форма, которая может использоваться в качестве имитатора активных компонентов природных окислительных ферментов. В зависимости от структуры макроциклического лиганда, природы пероксидов, окружения координационного центра и полярности растворителя возможны гомолитические и гетеролитические пути расщепления перекисной O-O-связи.

Отмечено влияние природы пероксида на скорость реакции. Дан сравнительный анализ окислительно-восстановительных свойств μ -нитридо -и μ -карбидодимерных тетра-трет-бутилфталоцианинатов Fe(IV) в зависимости от природы мостика.¹

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-04327-а).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО μ -НИТРИДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ.

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

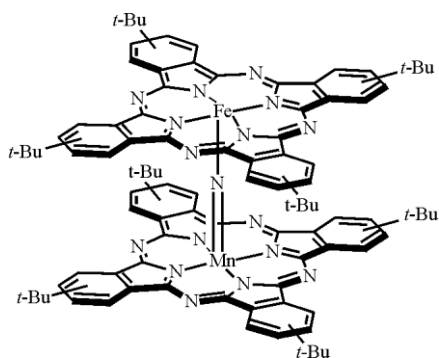
¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, Академическая, д. 1. E-mail: svz@isc-ras.ru

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Многие ферменты выполняют свои функции только в присутствии активаторов, роль которых могут выполнять комплексные соединения биологически активных металлов. Одним из таких элементов является марганец. Он играет важную роль во всех живых организмах, входит в состав активных центров ферментов антиоксидантной системы, участвует в ДНК - связывании и генерировании нестабильных молекул.

Аналогами активных центров природных ферментов могут служить тетрапиррольные макроциклические комплексы марганца и железа в различных степенях окисления. Особые спектральные, электрохимические и координационные свойства определяют важность исследования этих комплексов для развития теоретического и прикладного направления в координационной и бионеорганической химии.

В данной работе исследована реакция гетерометаллического μ -нитридодимерного тетра-*трет*-бутилфталоцианинового комплекса $PcFe^{III}-N=Mn^{IV}Pc$ с органическими основаниями (пиридином (Py), имидазолом (Im) и его производными (1-MeIm, 2-MeIm)) в бензоле.



$PcFe^{III}-N=Mn^{IV}Pc$

Донорно-акцепторное связывание азотсодержащего основания димерным комплексом сопровождается четким спектральным откликом, различающимся в зависимости от природы субстрата. Продукты реакции идентифицированы методами ИК- и масс-спектрометрии. В ходе исследований, на основании спектральных изменений, определены значения констант равновесия исследуемых реакций и состав образующегося комплекса.

Установлено влияние основности субстрата и природы металла на устойчивость образующихся молекулярных комплексов. Характеристики представленных исследований могут быть использованы для создания рецепторов и моделей, имитирующих природные ферменты, с интерпретацией их действия на молекулярном уровне.¹

¹Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИРИХР РАН № 0092-2014-0002 и РФФИ (грант №15-03-04327-а).

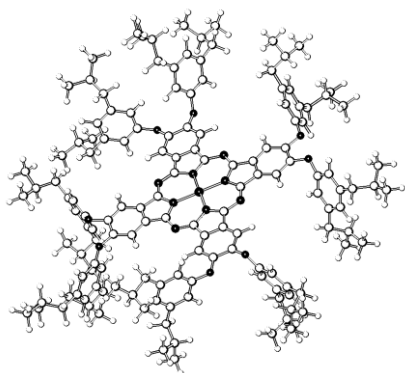
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ (октакис-3,5-ди-*трет*-БУТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА(II) И ПИРИДИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПИРРОЛИДИНИЛ C₆₀ ФУЛЛЕРЕНА

Бичан Н.Г.¹, Овченкова Е.Н.¹, Моторина Е.В.¹, Брюханова Т.И.², Ломова Т.Н.¹

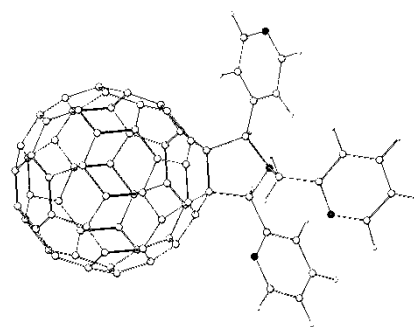
¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

Пиридинное производное пирролидинил C₆₀ фуллера Ru₃F проявляет реакционную способность по отношению к CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈. Было установлено прохождение реакции Ru₃F с CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈, заканчивающейся образованием донорно-акцепторной диады (Ru₃F)CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈. Кинетика реакции изучена в толуоле при постоянной концентрации CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈, равной 8.1×10^{-6} моль/л, в диапазоне C_{Ru₃F} от 7.15×10^{-5} до 1.37×10^{-4} моль/л, при 298 К.



Октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато) кобальта(II),
CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈



2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метилпирролидинил-[3',4':1,2][60]фуллерен, Ru₃F

В ЭСП реакционных смесей CoPc(3,5-di-*t*BuPhO)₈ с Ru₃F в толуоле при всех добавках основания во времени Q-полоса при 673 нм постепенно смещается до 677 нм. Наблюдается изменение цвета раствора с голубого на зеленый. Линейные зависимости $\lg k_{\text{эф}} - f(\lg C_{\text{Ru}_3\text{F}})$, с тангенсом угла наклона близким к 1, свидетельствует о первом порядке реакции по Ru₃F. Константа скорости для данного процесса равна $13.31 \pm 0.54 \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00631-а и на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

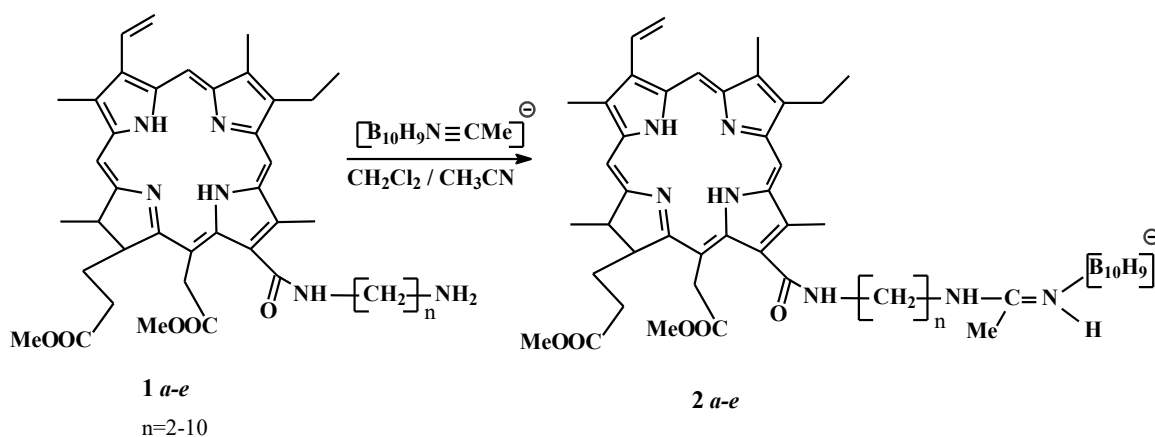
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТОВ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА e_6 С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Гущина О.И.¹, Ларкина Е.А.¹, И.В. Клименко², Лобанов А.В.³, Миронов А.Ф.¹
¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86, e-mail: ms.gushchina@inbox.ru

²ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

В настоящее время активно ведутся разработки по созданию соединений, содержащих борные кластеры, пригодные для бор-нейтронозахватной терапии. В данной работе была предложена схема получения конъюгатов аминоклиноидных производных хлорина e_6 (соединения **1a-e**) с клозо-декаборатным анионом. Полученные конъюгаты (соединения **2a-e**) подходят для применения в фотодинамической и ^{10}B -нейтронозахватной терапии, а также для флуоресцентной диагностики. Условия проведения реакции достаточно мягкие и позволяют получать целевые соединения с выходами до 85%. Чистота и структура всех полученных соединений подтверждена методами электронной, ИК-, ^1H -ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.



Синтезированные конъюгаты обладают интенсивной флуоресценцией с максимумом в области 665-680 нм и фотосенсибилизируют генерацию синглетного кислорода с квантовым выходом 0.55-0.65, что по эффективности близко к соответствующей величине для хлорина e_6 .

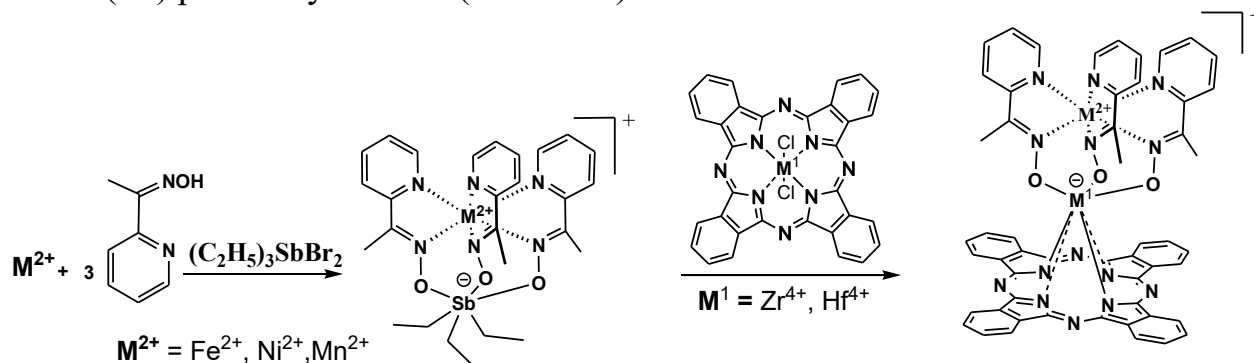
Работа поддержана грантом РФФИ № 16-33-00856-мол а и грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-7946.2016.11.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMISTRY OF HYBRID BINUCLEAR METALLOPHthalOCYANINATE-CAPPED LACUNAR COMPLEXES¹

Dudkin S.V., Belov A.S., Savkina S.A., Nelyubina Y.V., Pavlov A.A.,
Bubnov Y.N., Voloshin Ya.Z.

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Science, 119991, Russia, Moscow, Vavilova str. 28., semdudkin@gmail.com

Monocapped (lacunar) tris-azomethine 3d-metal complexes [1] possess unique spectral characteristics [2] and magnetic properties, including single-molecule magnet behavior [3]. Hybrid metal(IV) phthalocyaninato-capped iron, nickel and manganese(II) lacunar complexes were obtained by transmetallation of the corresponding triethylantimony-cross-linked 3d-metal(II) precursors using a Lewis acidity of zirconium and hafnium(IV) phthalocyaninates (Scheme 1).



Scheme 1

These new compounds were characterized using UV-Vis, MALDI-TOF MS, IR and multinuclear 1D and 2D NMR spectra, and by single-crystal X-ray diffraction; their redox and electrocatalytic properties were studied using cyclic voltammetry. Supramolecular organization of the X-rayed crystals of the hybrid iron, nickel, and manganese(II)-containing compounds will be discussed.

[1] O.A. Varzatskii, L.V. Penkova, S.V. Kats, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhnina, A.A. Pavlov, V.V. Novikov, A.S. Bogomyakov, V.N. Nemykin, Y.Z. Voloshin, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 3062–3071. [2] M. Azarkh, L. Penkova, S. Kats, O. Varzatskii, Y. Voloshin, E. Groenen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 886–889. [3] V.V. Novikov, A.A. Pavlov, Y.V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, R.E.P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9792–9795.

¹ This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grants 15-29-01112 and 16-03-00368). The NMR and X-ray diffraction studies were financially supported by Russian Science Foundation (grant 14-13-00724).

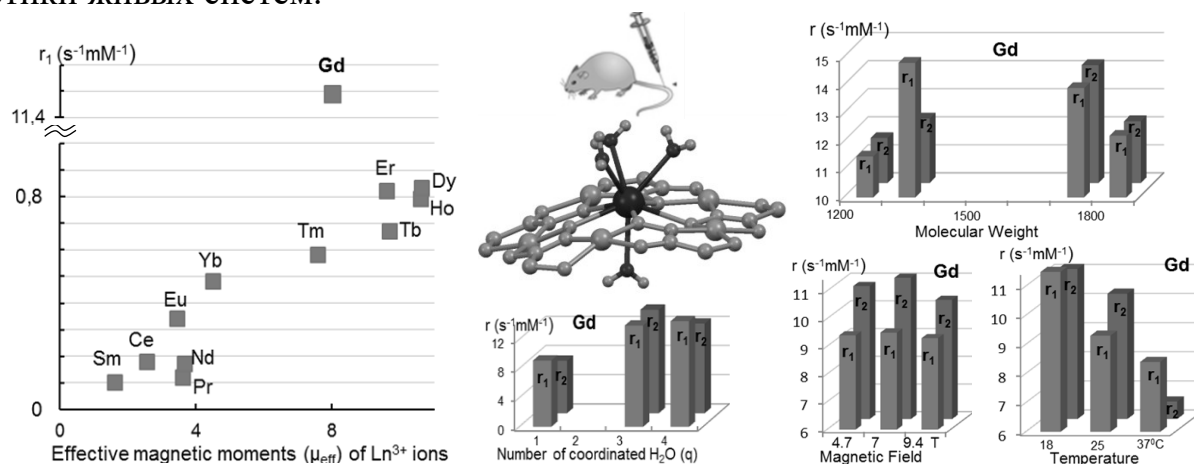
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ Ln-Cu КОМПЛЕКСЫ - НОВЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ СВЕРХВЫСОКОПОЛЬНОЙ МРТ

Забродина Г.С., Муравьева М.С., Румянцев Р.В., Баранов Е.В., Каткова М.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950,

Нижний Новгород, Тропинина, 49, e-mail: kudgs@mail.ru

Сверхвысокопольная (выше 3Т) магнитно-резонансная томография является одним из самых современных неинвазивных методов диагностики, сочетающим наилучшее качество изображения, ускоренное сканирование и более широкий диапазон применения. Следует отметить, что с увеличением напряженности поля эффективность классических контрастных агентов на основе поликарбоксилатных комплексов Gd(III) существенно уменьшается, в результате известные клинические контрастные агенты не соответствуют требованиям сверхвысокопольной МРТ. Нами синтезирована серия водорастворимых полиядерных металламикроциклических комплексов Ln(III)-Cu(II) на основе аминокислот, которые представляют новый класс соединений (металлакраунов), ранее неисследованный для сверхвысокопольной МРТ. Преимущество полученных соединений перед классическими контрастными агентами заключается в жесткости структуры металламикроцикла и открытой координационной сфере атома лантаноида в апикальном направлении, что позволяет увеличить число координированных молекул воды до 4. Проведенные исследования продольной (r_1) и спин-спиновой (r_2) релаксации водных растворов комплексов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{MCu(II)Glyha-5}]\text{Cl}_3$ где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb на сверхвысокопольном (9.4 Т) МР-томографе Agilent DDR2 400WB позволяют оценить параметры, определяющие пути влияния молекулярного строения металлакраунов на их релаксационные свойства. Это открывает новые возможности для научно обоснованного выбора комплексов редкоземельных металлов в качестве контрастных агентов для высокопольной магнитно – резонансной диагностики живых систем.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02285.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛАНТАНОИД(III)-МЕДЬ(II) МЕТАЛЛАКРАУНОВ НА ОСНОВЕ α -АМИНОГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ НА ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Забродина Г.С.^а, Обьедков А.М.^а, Каверин Б.С.^а, Кремлев К.В.^а,
Гусев С.А.^б, Каткова М.А.^а, Фомина И.Г.^с, Кетков С.Ю.^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950,
Нижний Новгород, Тропинина, 49, e-mail: kudgs@mail.ru

^бИнститут физики микроструктур РАН, 603087, Нижегородская обл., д.
Афонино, ул. Академическая, 7

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 31

Полиядерные металламикроциклические Ln(III)-Cu(II) соединения на основе α -аминогидроксамовых кислот представляют класс 15-МС-5 металлакранов, внутреннее металламикроциклическое кольцо которых состоит из пяти [Cu(II)-N-O]- повторяющихся звеньев, образуя центральную полость, в которой пять гидроксаматных атомов кислорода участвуют в инкапсулировании иона Ln(III). Такое уникальное строение исследуемых комплексов, имеющих стехиометрическое соотношение Ln(III):Cu(II) = 1:5, обуславливает возможность их использования в качестве молекулярных прекурсоров для направленного низкотемпературного (гидротермального) синтеза наноструктурированных материалов. При этом важной проблемой оказывается образование устойчивых водных дисперсий многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Впервые исследовано влияние водорастворимых Ce(III)-Cu(II) металлакранов на основе глицин- (рис.1b), аланин- (рис.1c), фенилаланин- (рис.1d) гидроксамовых кислот на диспергирование МУНТ. Установлено, что стабильная водная дисперсия МУНТ наблюдается в случае Ce[15-МС_{Cu(II)Pheha}-5] комплекса, что объясняется нековалентным π - π взаимодействием между поверхностью МУНТ и фенильными группами металлакрана.

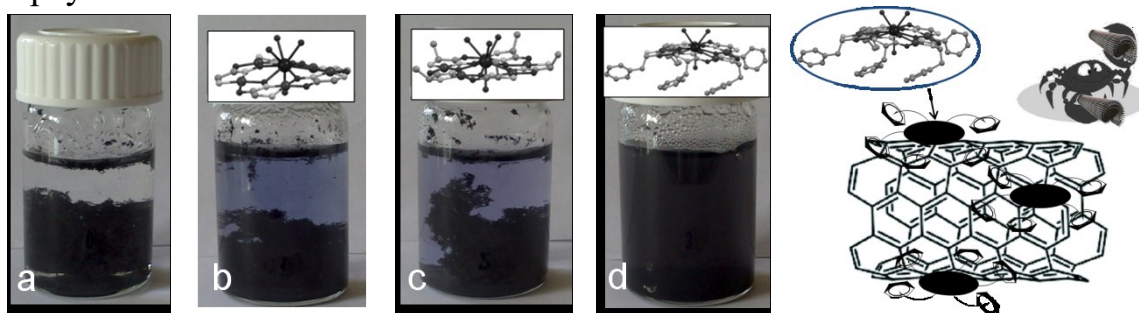


Рисунок 1. Фотографии дисперсий (концентрация МУНТ= 100 мг/л; концентрация Ce[15-МС_{Cu(II)}-5]= 100 мг/л), полученные при УЗ-обработке, и после 30 дней стояния; справа - схематичное изображение нековалентного (π - π) взаимодействия между МУНТ и Ce[15-МС_{Cu(II)Pheha}-5] комплексом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-50152мол_нр.

COLLOID-INDUCED SELF-ASSEMBLY OF CROWN-SUBSTITUTED DOUBLE-DECKER LUTETIUM PHTHALOCYANINATE

Zvyagina A.I.^a, Popov S.V.^a, Ezhov A.A.^b, Gorbunova Yu.G.^a, Tsivadze A.Yu.^a,
Arslanov V.V.^a, Kalinina M.A.^a

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia* pcss_lab@mail.ru

^b *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

Metal-organic frameworks (MOFs) constitute a new class of hybrid materials which are highly crystalline porous polymers composed metal ions and organic linkers. The exceptional porosity of MOFs make them superior to common sorbents for gas storage, and separations and highly promising materials for sensors, size- and shape-selective catalysis, molecular recognition and nanoscale reactors. The adding of inorganic nanoparticles in MOFs structure even widen their potential applications through a combination of properties of organic components, metal ions and nanoparticles. Herein we report a new method of interfacial self-organization of supramolecular assemblies containing double-decker tetra-15-crown-5-substituted lutetium phthalocyanine (LuL₂), potassium ions and cerium oxide nanoparticles (CeO₂NPs). The growth of supramolecular structure proceeds through a complexation of crown-ethers of LuL₂ with potassium ions. The interface acts as a labile scaffold for supramolecular synthesis and it determines the spatial geometry of self-assembled structure by the adsorption of the components at the interface and their chemical affinity.

The crystalline supramolecular structure was synthesized by ultrasonic stirring of two immiscible phases containing the mixture of ligand and potassium salt and the colloidal solution of ceria nanoparticles. After the equilibration, the liquid phase was evaporated slowly. The as-formed crystalline structures were deposited onto solid supports via dip coating. The SEM investigation of the morphology of the as-formed hybrid assemblies revealed the formation of the monocrystals which evolved into more splitting structure during the concentrating of the solution. The X-ray data suggest that crowns of the top deck of LuL₂ are coordinated by the potassium ions to crown groups from bottom decks of four LuL₂ molecules in next layer. The as-formed structures can potentially be used for storage and transport of various gases and liquids.

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

ЭПИТАКСИАЛЬНАЯ СБОРКА ПЛАНАРНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА ЦИНКА И ОКСИДА ГРАФЕНА НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Звягина А.И.^а, Гришанов Д.А.^б, Енакиева Ю.Ю.^а, Ермакова Е.В.^а, Чернышев В.В.^а, Иванова О.С.^б, Арсланов В.В.^а, Калинина М.А.^а

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

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

Разработка методов сборки металлоорганических каркасов (МОК) на поверхности твердых подложек представляет собой одну из самых динамично развивающихся областей химии наноразмерных систем, объединяющую в себе подходы супрамолекулярной химии и физикохимии поверхности. Актуальность получения гибридных планарных систем такого типа связана с возможностью интеграции МОК как функциональных материалов с рядом уникальных свойств с различными регистрирующими и преобразующими устройствами. Гибридные покрытия на основе порфиринов металлов занимают важное место в ряду подобных систем в связи с их потенциальным применением как селективных химически активных пористых структур в газовых анализаторах, химических сенсорах, фотоактивных материалах и т.д. Планарные интеркаляты порфириновых МОК с графеном и его производными позволяют сочетать фотокаталитическую активность порфирина с проводящими и/или изолирующими свойствами графена. В данной работе впервые продемонстрирована сборка карбоксилзамещенного тетрафенилпорфирина цинка (ТФП) на поверхностях различных твердых подложек (кварца, золота, слюды, кремния), модифицированных ультратонкими слоями оксида графена (ОГ). Сборку осуществляли с помощью осаждения на затравочной поверхности из раствора ТФП и соли цинка, а также методом эпитаксиального роста из индивидуальных растворов компонентов МОК. Показано, что адсорбция ТФП из раствора позволяет сформировать затравочный слой для направленного роста МОК благодаря наличию COOH- групп на поверхности ОГ, независимо от метода сборки. В то же время, метод сборки планарной системы прямо влияет на ее строение и направление роста от поверхности. При осаждении на затравке МОК-структура растет в направлении 001, в то время как при эпитаксиальной сборке гибридная система формируется в плоскости 100. Также установлено влияние состава металлокластера на сборку МОК и показано, что с участием ацетата цинка формирование каркаса координационной структуры протекает эффективнее, чем при сборке с помощью перхлората металла. Полученные результаты открывают перспективу для разработки планарных гибридных наноразмерных элементов нового типа для фотоэлектроники и высокоселективного катализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10512)

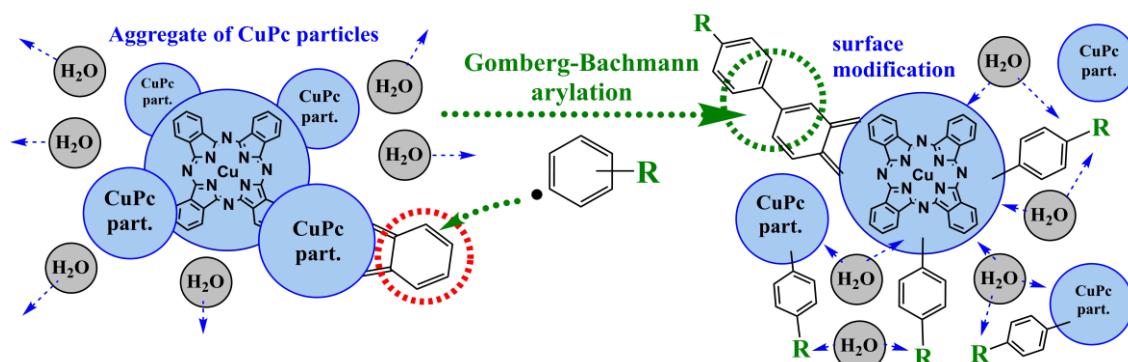
ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНАТА МЕДИ ДИАЗОНИЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Зуев К.В.^{1,2}, Первалов В.П.¹, Винокуров Е.Г.^{1,2},
Жигунов Ф.Н.¹, Мурадова А.Г.¹

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

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

Различные металлокомплексы фталоцианинов (МРС) сегодня активно исследуются и применяются, например, в качестве эффективных агентов фотодинамической терапии рака, как основа сенсорных супрамолекулярных систем, при создании фотоактивных устройств и покрытий, как наполнители композиционных материалов и др. [1-3]. Гидрофобность частиц МРС часто является основным препятствием для их использования. Одним из наиболее эффективных методов изменения свойств поверхности МРС является химическое модифицирование с закреплением функциональных групп [4,5].



Нами был исследован способ химического модифицирования поверхности частиц фталоцианината меди (CuPc) солями бензолдиазония, содержащими в качестве заместителей –COOH, –SO₃H и –OH фрагменты. Показано, что, для обработанных CuPc значительно увеличивается электрокинетический потенциал водных суспензий (от -24 до -40 мВ), а также существенно уменьшается средний размер агломератов частиц (от 500 до 260 нм), что в итоге многократно увеличивает стабильность частиц CuPc в водоразбавляемых системах.

4. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G. et al. // *Macroheterocycles*. 2012. V.5. №3. P.191.
5. Sakamoto K., Ohno-Okumura E. // *Materials*. 2009. V.2. P.1127.
6. Цивадзе А.Ю. // *Успехи химии*. 2004. Т.73. С.6.
7. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлис В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. Койфмана О.И. 2-е изд. М.: Красанд, 2012. 480 с.
8. Зуев К.В., Смирчек В.А., Федосеева М.С. и др. // *Химическая промышленность сегодня*. 2015. № 8. С. 24.

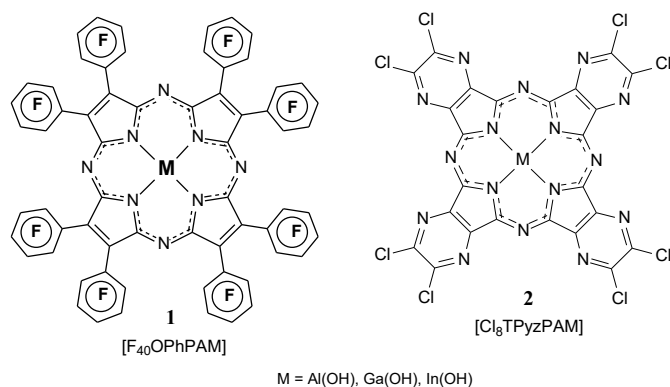
¹ Исследование выполнено при поддержке РФФ (гр. № 15-13-00126)

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ С Al^{III} , Ga^{III} и In^{III}

Иванова С.С., Хамдуш М., Яблокова И., Стужин П. А.

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

Тетрапиррольные макрогетероциклы, особенно фталоцианины и их металлокомплексы являются перспективными материалами для применения органической электронике, медицине и др. областях. Введение в макроцикл сильно электроноакцепторных заместителей и фрагментов может оказывать сильное влияние на их полезные физико-химические свойства. Так, введение атомов галогенов в бензольные кольца фталоцианина существенно повышает его электронодефицитность, что может быть особенно интересно с точки зрения создания материалов с увеличенной *n*-проводимостью [1a]. Фторированные порфириноиды обладают повышенной фотосенсибилизирующей активностью и являются потенциальными агентами для фотодинамической терапии [1b]. Недавно нами были впервые получены перфторированный октафенилпорфиразин ($F_{40}OPhPAM$) [2] и перхлорированный тетрапиразинопорфиразин ($Cl_8TPyzPzH_2$) [3]. В докладе сообщается о синтезе, спектральном и электрохимическом исследовании комплексов этих пергалогенированных порфиразинов с металлами подгруппы алюминия.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-03-01048).

1. a) D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S.G. Makarov, *et al.*, *Macroheterocycles* **2012**, 5, 191–202; b) Goslinski T., Piskorz J. *J. Photochem. Photobiol., C* **2011**, 12, 304–321.
2. a) P.A. Stuzhin, M.Yu. Goryachev, S.S. Ivanova, *et al. J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, 17, 905–912. b) P.A. Stuzhin, S.S. Ivanova, O.I. Koifman, *et al. Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 49, 72–75.
3. M. Hamdoush, S.S. Ivanova, O.I. Koifman, *et al. Inorg. Chim. Acta* **2016**, 444, 81–86.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДИБЕНЗО-АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРОВ

Кварталов В.Б.,^{1,2} Антипин А.М.,² Колядина Н.М.,¹ Страшнов П.В.¹
Дрогова Г.М.¹, Давыдов В.В.,¹
kvartalov@gmail.com

¹ ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов, 117198, Москва,
ул. Миклухо-Маклая, 6

² Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,
Москва, Ленинский проспект, 59

Настоящая работа является продолжением наших исследований, связанных с реакциями комплексообразования ряда биологически значимых d-металлов и дибензоазапиперидино-14-краун-4-эфиров с различными заместителями в пиперидиновом фрагменте молекулы. Несмотря на то, что использованные в данной работе незамещенный азкараунфан I и его карбэтоксизамещенный аналог II являются исходными соединениями для синтеза большого ряда производных [1], данные РСА с использованием источника синхротронного излучения для них получены впервые (рис. 1).

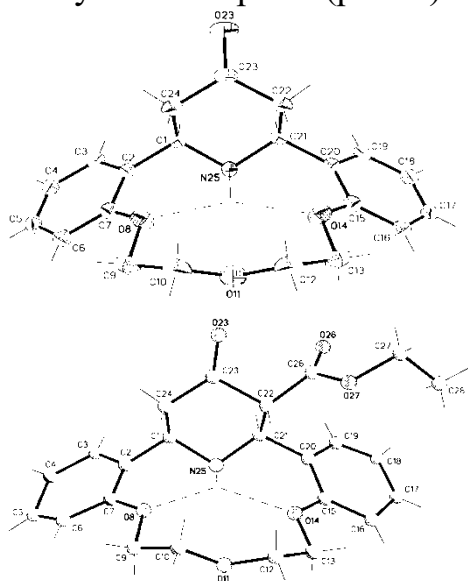


Рис.1 Структура азкараунфанов I и II

Квантово-химические расчеты методом B3LYP/defz – TZVP подтверждают наше предположение о наиболее вероятном участии в координации электронодонорных атомов кислорода, не входящих в краунэфирные циклы. Это подтверждается данными РСА для вновь синтезированного комплекса Ni(II) с азкараунфаном II состава $[Ni_3(NO_3)_4 L_4] 2NO_3$, где 4 молекулы лиганда координируют три иона никеля за счет атомов кислорода карбэтоксильных заместителей. Интересно отметить, что в этом случае ВВС NH-группы пиперидинового фрагмента в свободном лиганде заменяется аналогичным взаимодействием

атома водорода с внешнесферными нитрат-анионами комплекса.

Работа выполнена в рамках темы НИР кафедры общей химии РУДН.

[1] А.Н.Левов, Ле Туан Ань, А.И. Комарова, В.М. Строкина А.Т. Солдатенков, В.Н. Хрусталёв «Синтез и молекулярное строение бис(арено)пиперидино-аза-14(17)-краун-4(5)-эфиров» // Журнал органической химии, 2008, вып. 3, с.457

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НЕЗАМЕЩЕННЫХ И ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА(II), ЦИНКА(II) И МЕДИ(II)

Клямер Д.Д., Басова Т.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Для разработки различных экспресс-методов применяются летучие фталоцианины металлов в качестве активных слоев для сенсорных устройств. Пленки фталоцианинов металлов обладают целым рядом преимуществ, таких как обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре, простота получения пленок с контролируемым упорядочением, чувствительность к широкому ряду газов-аналитов, химическая и термическая стабильность. Тонкие пленки незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов могут быть получены методом термической сублимации в вакууме на различные, в том числе и гибкие, подложки.

Из литературных источников известно, что оптимизировать сенсорные свойства фталоцианинов можно путем варьирования центрального металла-комплексобразователя и заместителей. Также известно, что на сенсорные свойства слоев большое влияние оказывает морфология пленки.

Целью данной работы является сравнительный анализ сенсорного отклика пленок незамещенных (MPC) и фторзамещенных (MPCF₄ и MPCF₁₆) фталоцианинов кобальта(II), цинка(II) и меди(II) на аммиак и изучение структурных особенностей этих пленок.

Тонкие пленки фталоцианинов металлов на подложках из кварца, кремния и KBr были получены методом термической сублимации в вакууме. Исследование структурных особенностей пленок проводилось методами оптической спектроскопии поглощения, РФА, микроскопии. Исследование сенсорных свойств пленок, осажденных на подложки со встречно-штыревыми электродами, на пары аммиака (10-50 ppm) проводилось методом измерения адсорбционно-резистивного отклика. Проведен сравнительный анализ сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов до и после нагревания при T=300⁰C в течение 6 часов. Показано, что фторзамещенные фталоцианины более чувствительны к газам-восстановителям по сравнению с незамещенными. Установлено, что отжиг плёнок тетрафторзамещенных фталоцианинов приводит к увеличению величины сенсорного отклика по сравнению с исходными образцами.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-13-10014.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В СИСТЕМЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТ ЛИТИЯ - БЕНЗО-15-КРАУН-5 В ХЛОРОФОРМЕ

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

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина
Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4
e-mail: galyna_k@mail.ru*

Проведены систематические исследования экстракции скандия из растворов, содержащих трихлорацетат лития, с использованием в качестве экстрагента бензо-15-краун-5 (Б15К5) в хлороформе.

Найдено, что в присутствии в равновесной водной фазе свободной трихлоруксусной кислоты (ТХУК) величины коэффициентов распределения скандия (D_{Sc}) существенно уменьшаются за счет экстракции ТХУК и, соответственно, уменьшения концентрации свободного краун-эфира в органической фазе. При экстракции из нейтральных растворов, содержащих более 1 М трихлорацетата лития, степень извлечения скандия при соотношении В:О=1:1 составляет более 80%.

Методом разбавления определено, что в состав экстрагируемого комплекса входит 2 молекулы Б15К5. Получены зависимости величин коэффициентов распределения скандия от концентрации трихлорацетата лития и от рН равновесной экстракционной системы. Показано, что в зависимости от рН происходит изменение состава экстрагируемого соединения: при рН < 1 в экстрагируемое соединение входит три трихлорацетат-аниона; при рН > 3 начинается экстракция частично гидролизованных форм скандия. Определено, что при проведении экстракции из растворов нитрата скандия в присутствии трихлорацетата лития нитрат-анион не входит в состав экстрагируемого соединения.

Найдены оптимальные условия для проведения процесса экстракционного извлечения скандия, при которых D_{Sc} близки к 100, степень его извлечения на одной экстракционной ступени более 99%, что позволяет одновременно с процессом извлечения провести процесс экстракционного концентрирования как на стадии экстракции, так и при реэкстракции, которая может быть осуществлена разбавленными растворами минеральных кислот (HCl или HNO₃).

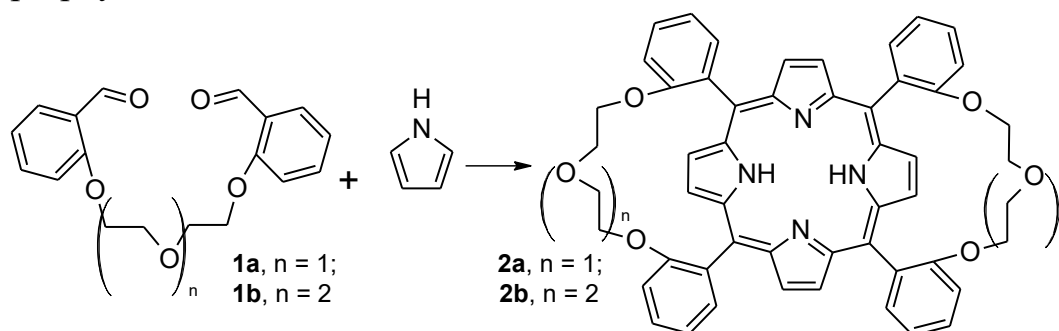
Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 1.20П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами» (проект «Научные основы создания типовых экстракционных схем выделения и разделения редкоземельных элементов»).

VANADYL-MEDIATED SYNTHESIS AND QC GEOMETRY OPTIMIZATION OF A CROWN-PORPHYRIN

Kotsuba V.E., Kolyadina N.M., Strashnov P.V., Davydov V.V.

RUDN University, 117198 Miklukho-Maklaya str. 6, Moscow
email: vasilyk@yandex.ru

Earlier we had carried out the synthesis of a crown fused tetraphenylporphyrin (**2b**) and studied its complexation with d-metals in solutions. Recently we have obtained a number of single-crystals of its metal (Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+}) derivatives and performed X-ray structure studies. It would be of interest to study a whole series of such crown-porphyrins with crown voids of various sizes.



Though the starting podand (**1a**) is obtained easier than its “longer” counterpart, at first attempt to synthesize the smaller porphyrin (**2a**) it only could be detected in the reaction mixture by LCMS and we could not isolate it due to it being formed only in trace amounts. The reason for this is, probably, that the crown straps are too “short” and the resulting porphyrinic ring is too strained. This is confirmed by UV-vis spectroscopy of the reaction mixture: the Soret band of porphyrin (**2a**) is at 427 nm (CHCl_3), which is a 10 nm longwave shift compared to (**2b**). This is typical for tetraphenylporphyrins with a distortion of the central plane.

However, recently we’ve discovered a way for a preparative synthesis of (**2a**) which involves the addition of vanadyl sulfate. We were able to isolate the smaller porphyrin (**2a**) with 5% yield. The UV-vis spectrum of the isolated product is of a free ligand type (Soret and 4 Q-bands). We’re suggesting that vanadyl cations act as templates and either pre-organize the podand (**1a**) in the course of the reaction or stabilize porphyrin (**2a**), or both. Quantum chemical calculations (Priroda, PBE, internal scalar-relativistic basis) show that the vanadyl-stabilized form of crown-porphyrin (**2a**) is 11.31 kcal/mol more energy-favorable and more planar.

Our research was conducted in accordance with Department of General Chemistry research plans. Equipment of the Shared Research and Educational Center of Physico-Chemical Studies of New Materials, Substances and Catalytic Systems, Peoples’ Friendship University of Russia was used in the current study.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИН-ФУЛЛЕРЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Кармова Ф.М.¹, Климова М.А.¹, Лебедева В.С.¹, Миронов А.Ф.¹,
Клименко И.В.², Лобанов А.В.³

¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86, e-mail:

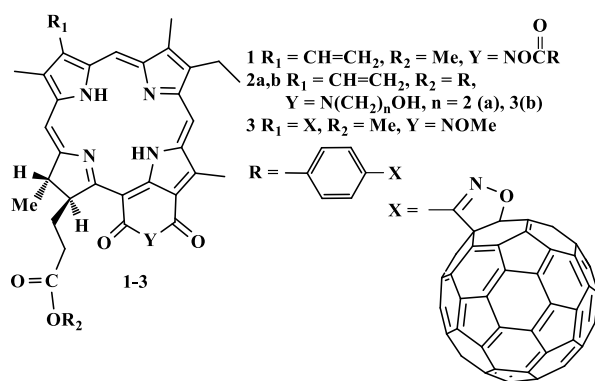
phsstr@gmail.com

²ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Интерес к конъюгатам тетрапиррольных соединений с фуллеренами связан с их уникальными фотофизическими свойствами и возможностью создания новых фотопроводящих органических веществ, наноматериалов и биологически активных соединений широкого спектра действия.

Нами синтезирован ряд хлорин-фуллеренов с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксида, образующегося в мягких условиях из гидроксиминометилзамещенного хлорина в присутствии диацетокси-иодбензола. Производные хлорофилла *a* – метиловый эфир 13,15-*N*-гидроксициклоимида хлорина *p*₆ и 13,15-*N*-гидроксиалкилциклоимиды конденсировали с 4-карбоксибензальдегидом или 4-гидроксибензальдегидом в присутствии EEDQ с образованием соответствующих формилхлоринов, которые превращали в оксимы действием гидроксилamina в пиридине. 3-Гидроксииминометил-*N*-метоксициклоимид синтезировали последовательным окислением винильной



группы *N*-метоксициклоимида и обработкой образующегося 3-формилпроизводного гидроксил-амином. Полученные оксимы взаимодействовали с диацетокси-иодбензолом и фуллереном C_{60} в толуоле при комнатной температуре с образованием хлорин-фуллеренов **1-3** с выходом 32-80%.

В новых диадах происходит эффективный фотоперенос электрона с хлорина на фуллерен с квантовым выходом 88% (для **1**), 97% (для **2a**), 73% (для **2b**) и 85% (для **3**). Получены данные о фотохимической генерации $\text{O}_2^{\bullet-}$ в присутствии соединений **1-3**.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Минобрнауки РФ (государственное задание № 01201461068).

ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $AlCl_3$ -, Mg - И Zn - ФТАЛОЦИАНИНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА НАНОКРЕМНЕЗЕМЕ

Ударцева О.О.¹, Лобанов А.В.², Рубцова Н.А.², Илатовский В.А.²,
Андреева Е.Р.¹, Буравкова Л.Б.¹, Мельников М.Я.³

¹ФГБУН ГНЦ РФ - Институт медико-биологических проблем Российской
академии наук, 123007, Москва, Хорошевское шоссе, 76А

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

³ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ло-
моносова", Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Фотодинамическая терапия (ФДТ), первоначально разработанная для ле-
чения опухолей, в настоящее время может стать прогрессивным методом для
борьбы с сердечно-сосудистыми или инфекционными заболеваниями. Фтало-
цианины (Фц) представляются наиболее перспективными фотосенсибилизато-
рами вследствие их фотохимической активности, легкой доступности и низкой
стоимости. В настоящей работе проведено сравнение эффективности действия
наночастиц кремнезема (60 нм), нагруженных $AlCl_3$ Фц, Mg Фц, Zn Фц на лимфо-
циты, макрофаги, эндотелиальные (HUVES) и стромальные клетки (MSC) [1,
2].

Модифицированные Фц наночастицы в концентрации 0.3-3 мкг/мл не влия-
ют на жизнеспособность клеток, в то время как существенная темная токсич-
ность наночастиц Zn Фц/кремнезем (100 нг/мл и более) была продемонстриро-
вана на HUVES и MSC. Восприимчивость клеток к ФДТ зависит от типа ме-
таллокомплекса. Для наночастиц Mg Фц/кремнезем не было показано эффекта
ФДТ для всех исследованных типов клеток, в то время как при облучении све-
том 675 нм клеток, накопивших комплексы $AlCl_3$ Фц/кремнезем, значительно
(на 90-100%) снижалась их жизнеспособность.

1. Ударцева О.О., Лобанов А.В., Андреева Е.Р., Дмитриева Г.С.,
Мельников М.Я., Буравкова Л.Б. *Биофизика*, 2014, **59**, 1051.

2. Ударцева О.О., Лобанов А.В., Андреева Е.Р., Буравкова Л.Б.,
Мельников М.Я. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, **1**, 277.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

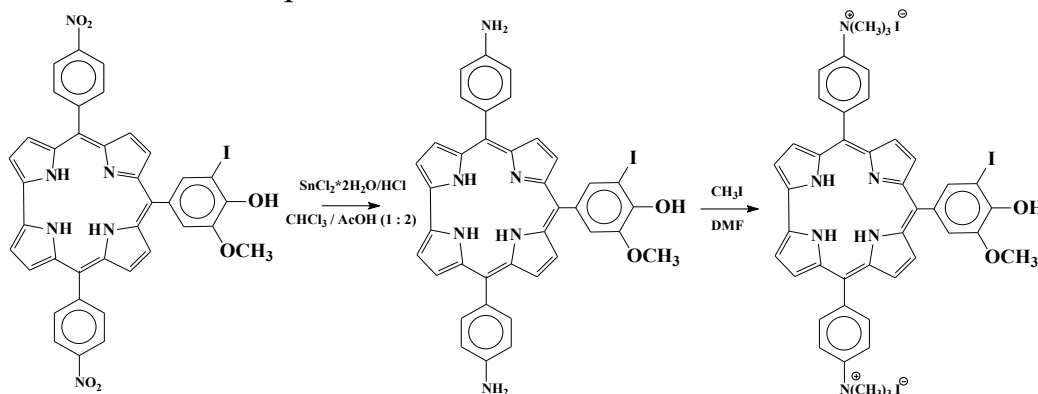
СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФДТ НА ОСНОВЕ КОРРОЛОВ А₂В-ТИПА

Макаров В.В.^{1,2}, Березин Д.Б.¹, Кустов А.В.^{2,3}, Венедиктов Е.А.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново; ²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново; ³Ивановская государственная медицинская академия, Иваново

Среди большого числа порфиринов и порфириноидов низкосимметричные корролы в последнее время заняли одно из первых мест в синтезе и изучении физико-химических свойств. Особенно интересным является потенциал, который могут реализовать А₂В – корролы для фотодинамической терапии (ФДТ). Одними из важных требований использования в качестве фотосенсибилизатора (ФС) являются: низкая токсичность, оптимальное соотношение гидро- и липофильных свойств, эффективная генерация синглетного кислорода.

В настоящей работе впервые была предпринята попытка синтеза потенциальных сенсibilizаторов для ФДТ на основе низкосимметричных корролов А₂В – типа, содержащих иодванилильный фрагмент. В первой части работы был синтезирован 5,15-пентафторфенил-10-(3'-йод,4'-гидрокси,5'-метоксифенил)коррол, относительный квантовый выход синглетного кислорода (ϕ_{Δ}) которого в бензоле составил 0,75. Полученная величина значительно выше, чем для ФС, применяемых в настоящее время в медицинских целях.



В этой связи нами был синтезирован 5,15-(4-нитрофенил)-10-(3'-йод,4'-гидрокси,5'-метоксифенил)коррол, который был химически модифицирован путем восстановления нитро-групп для дальнейшей кватернизации до 5,15-(4-(NNN-триметил)аминофенил)-10-(3'-йод,4'-гидрокси,5'-метоксифенил) коррол дииодида (Схема), который обладает достаточной гидрофильностью и имеет два положительных заряда, что делает его весьма привлекательным для антибактериальной фотодинамической терапии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00096)

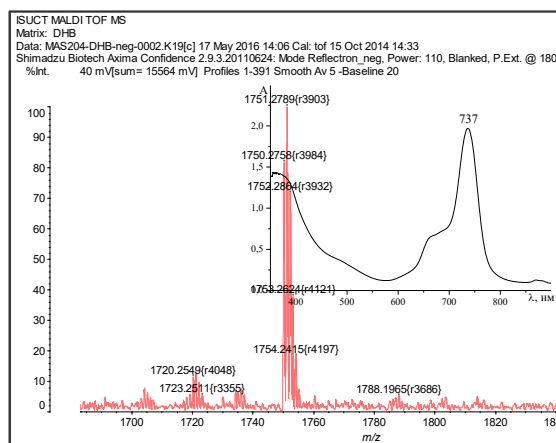
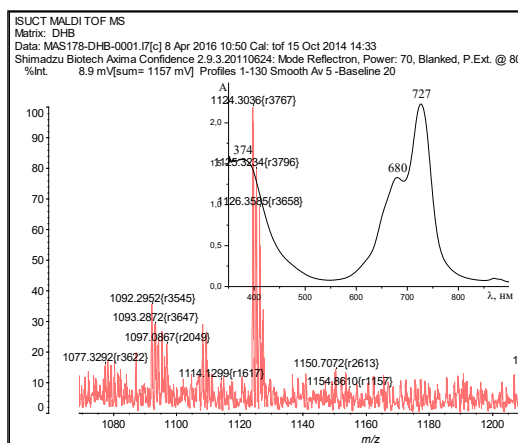
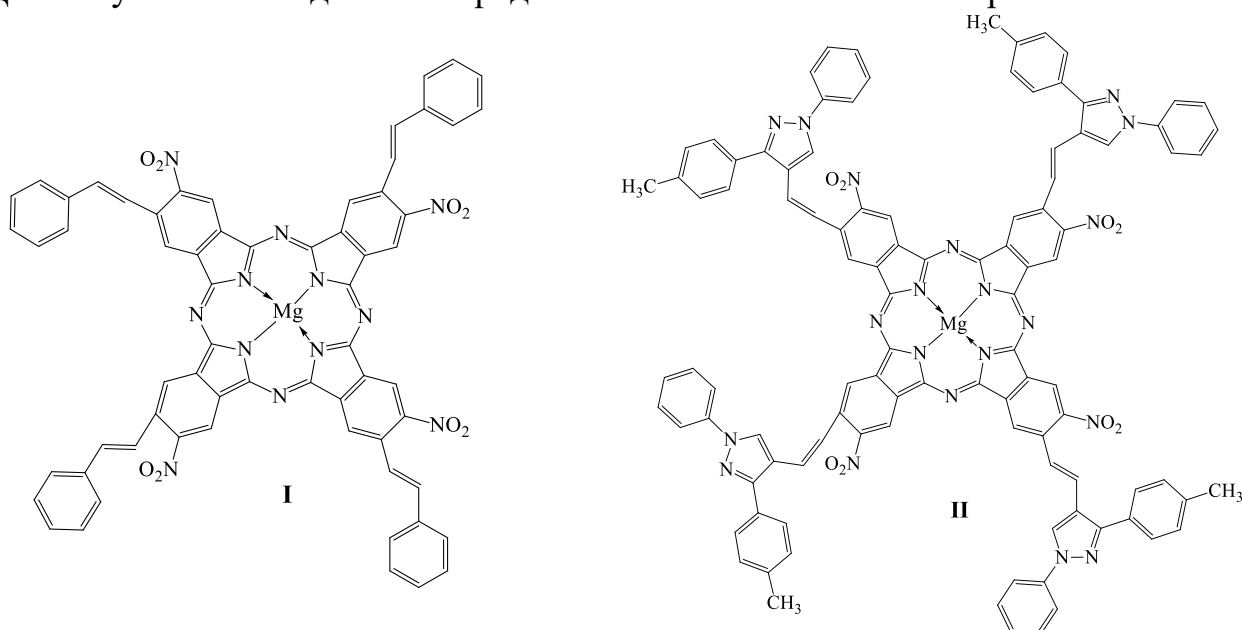
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАНИТРОФТАЛОЦИАНИНОВ

Малясова А.С., Потехина О.В., Майзлиш В.Е., Хелевина О.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7, E-mail: helevina@yandex.ru

В работе представлен синтез новых тетранитрофталоцианинов, содержащих различные заместители. Синтез проводили методом темплатной соконденсации фталодинитрила в присутствии алкоголята (*iso*-C₅H₉O)₂Mg в изоамиловом спирте. Для получения макроцикла **I** использовали 4-нитро-5-[(E)-2-фенилвинил]фталонитрил, а для **II** – 4-нитро-5-((E)-2-(1-фенил-3-п-толил-1H-пиразол-4-ил)винил)бензол-1,2-дикарбонитрил.

Для полученных соединений представлены ЭСП- и масс-спектры. .



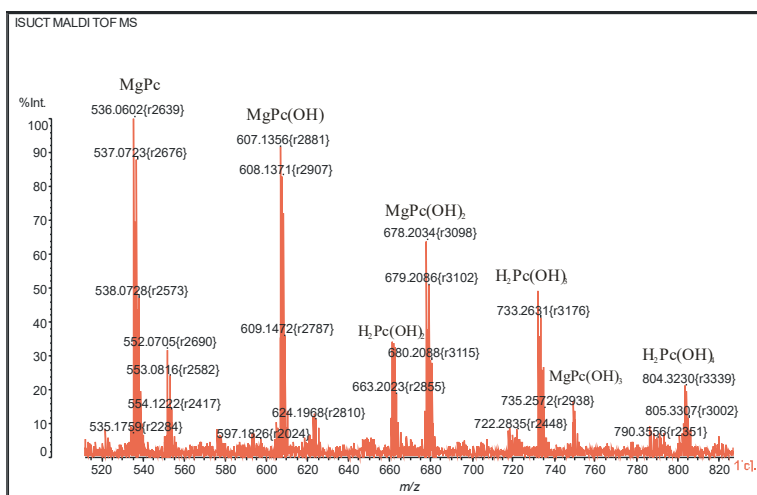
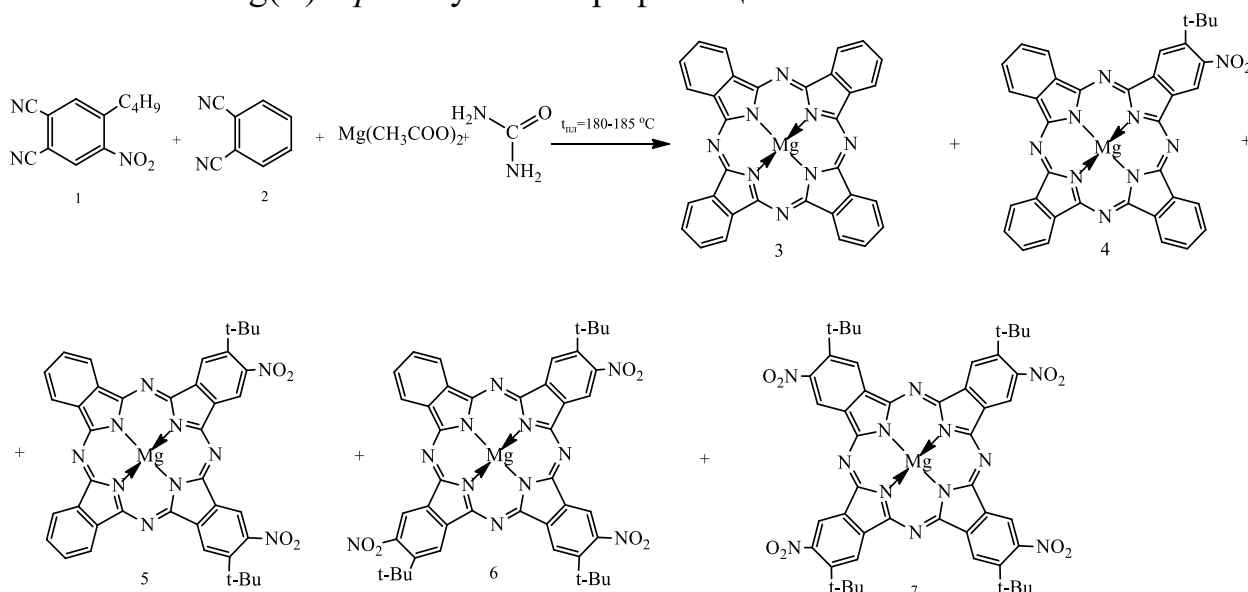
Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУПП В ТРЕТ-БУТИЛНИТРОФТАЛОЦИАНИНАХ

Малясова А.С., Рябова М.С., Смирнова П.Н., Майзлиш В.Е., Хелевина О.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7, E-mail: helevina@yandex.ru

Путем сплавления 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила **1** с шестикратным избытком фталонитрила **2** в присутствии ацетата магния и мочевины получена темно-зеленая смесь Mg(II)-фталоцианинов, состоящая из Mg(II)-фталоцианина и пяти возможных Mg(II)-*трет*-бутил-нитрофталоцианинов.



лацианиновмагния (II).

Альтернативным методом является жидкофазный метод получения смеси несимметричных фталоцианинов, содержащих *трет*-бутил- и нитро-группы, в условиях кипячения с алкоголятом магния. В ходе данной реакции выявлено нуклеофильное замещение нитро-групп, с образованием смеси гидрокси-производных *трет*-бутилфталоцианиновмагния (II).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА КАК ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Менгель Я.С., Головашова Е.С.

*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,
153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7
yanasm93@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется разработке металлокомплексных каркасных структур и применение их в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций [1]. Существуют различные металлокомплексные каркасные соединения, полученные на основе порфиринов, содержащих в своем составе подходящие функциональные группы, например, карбоксильные. Фталоцианинаты металлов являются синтетически более доступными по сравнению с порфиринами, что делает их перспективными веществами для создания новых материалов.

В данной работе были получены наноматериалы на основе октакарбоксифталоцианинатов с различными лигандами. В работе исследованы физико-химические, спектральные свойства данных веществ. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика взаимодействия полученных веществ с аскорбиновой кислотой.

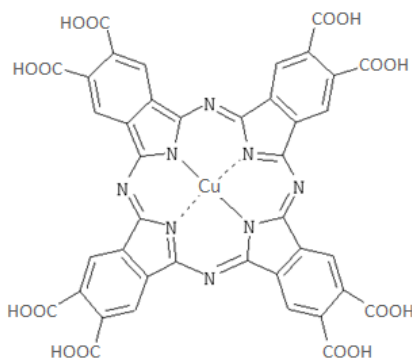


Рис.1

Октакарбоксифталоцианинат меди

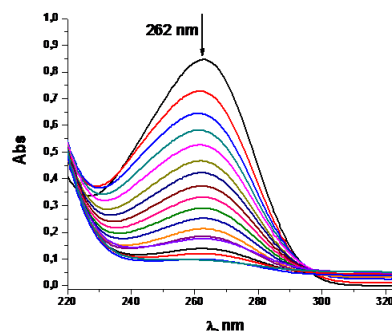


Рис. 2 - Изменение ЭСП аскорбиновой кислоты в присутствии материала, полученного путем взаимодействия октакарбоксифталоцианината меди и нонангидрата нитрата алюминия, 25⁰С

1. Adeel H. Chughtai, Nazir Ahmad, Hussein A. Younus, A. Laypkovc, Francis Verpoort Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 6804-6849.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-03-05236 А

РОЛЬ СХОДСТВА СТРУКТУР ДОНОРА И АКЦЕПТОРА В ПРОЦЕССАХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ

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

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

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения с донора, поглощающего свет в коротковолновой области, на акцептор, который выполняет полезную работу, позволяет значительно расширить рабочие диапазоны длин волн фотоэлектрических и фотокаталитических систем. Однако, условия реализации данного процесса в ультратонких пленках остаются практически не изученными. Поэтому основной задачей данной работы являлось исследование роли сходства структур донорных и акцепторных молекул в процессах безызлучательного переноса энергии в планарных системах. Эффективность переноса энергии фотовозбуждения была исследована для двух пар флуорофоров, в одной из которых в качестве компонентов использовались соединения разных классов (пирен-додекановая кислота и фосфорильное производное порфирина), а компоненты второй имели близкую структуру и химический состав (ацетил-замещенный нафталимид и аминок-замещенный нафталимид).

Несмотря на различия в структурных и электронных свойствах молекул пирена и порфирина, сравнительный анализ интенсивности излучения порфиринового акцептора при возбуждении в полосы поглощения донорного и акцепторного компонентов пленки подтвердил реализацию процесса безызлучательного переноса энергии в этой системе. Установлено, что эффективность безызлучательного переноса энергии для этой пары соединений практически не зависит от степени сжатия смешанного монослоя. В то же время, для второй пары флуорофоров показано, что безызлучательный перенос энергии между соединениями с высокой совместимостью в смешанных монослоях можно легко контролировать с помощью поверхностного давления. Изучены особенности резонансного переноса энергии в гибридных многослойных пленках Ленгмюра-Блоджетт, в которых донорный и акцепторный слои разделены спейсерным слоем различной толщины. Для обеих систем обнаружено, что зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от расстояния между донорными и акцепторными монослоями имеет экстремальный характер, и оптимальная эффективность в первом случае достигается при толщине спейсерного слоя 2,5 нм (1 монослой стеариновой кислоты), а во втором – около 7 нм (3 монослоя стеариновой кислоты).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: гранты № 16-03-00538 А и 16-29-05284 офи_м

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ С ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ХЛОРИНА E₆

Лоухина И.В., Бугаева А.Ю., Старцева О.М., Дудкин Б.Н., Белых Д.В.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48*

e-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Синтез новых порфиринов и металлопорфиринов обусловлен их перспективностью для создания фотокатализаторов, препаратов для фотодинамической терапии, элементов солнечных батарей и сенсоров, материалов для светодиодов. Склонность молекул хлорофилла и его производных к образованию агрегатов приводит к снижению их фотокаталитической и фотосенсибилизирующей способностей. Иммобилизация на носителе мономолекулярного слоя порфиринов позволяет предотвратить их агрегацию. Привлекательность слоистых силикатов как носителей порфиринов состоит в возможности размещения и контроле ориентации в межслоевом пространстве молекул порфиринов.

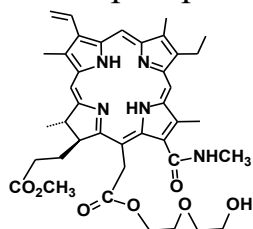


Рис. 1. Структурная формула хлорина

e₆ 13-N-метиламида-15-диэтиленгликолевого-
17-метилового эфира

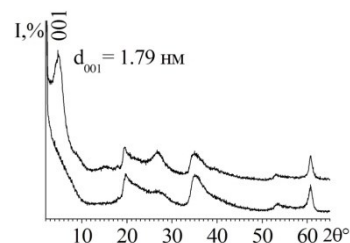


Рис. 2. Слоистый силикат маг-

ния – а; интеркалированный продукт
– б.

В докладе представлены результаты синтеза слоистого силиката магния в присутствии нерастворимого в воде хлорина e₆ 13-N-метиламида-15-диэтиленгликолевого-17-метилового эфира (далее – хлорина) (см. рис. 1) методом термообработки. Выбранный нами порфириновый компонент является аналогом производных хлорофилла, активных в качестве фотокатализаторов. Размер силикатного слоя смектитов составляет 0,96 нм. Молекула порфирина имеет размеры (В×Ш×Т): 1,7×1,7×0,46 нм – 1,7×1,7×0,71 нм. Расчет величины межслоевого промежутка интеркалированного продукта на основании результатов рентгенофазового анализа (рис. 2): 1,79 нм – 0,96 нм = 0,83 нм. Вне зависимости от способа введения хлорина в реакционную смесь, происходит формирование монослоя молекул хлорина в межслоевом пространстве силиката магния. Молекулы хлорина располагаются параллельно силикатным слоям. Использование различных способов введения хлорина в реакционную смесь позволяет получать продукты различающиеся размерами, морфологией частиц и содержанием хлорина (оценочное значение 3,5 – 5,6 масс.%).

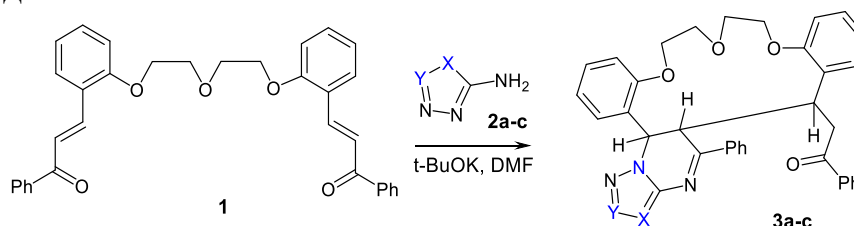
Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ С ДИГИДРОАЗОЛО-ПИРИМИДИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В ЦИКЛЕ

Овчинникова И.Г., Валова М.С., Федорова О.В.

Институт Органического Синтеза им И. Я. Постовского УрО РАН
620990 Екатеринбург ул. С. Ковалевской 22/Академическая 20

Разработаны подходы к одностадийному темплатному синтезу краунофанов **3a-c**, имеющих в цикле 6,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидиновый фрагмент из халконо-поданда **1** и аминоазола **2a-c**.



a (X = CH, Y = CH); **b** (X = N, Y = CH); **c** (X = N, Y = N)

Ультразвуковое и микроволновое облучение реакционных смесей в условиях щелочного катализа способствует значительному сокращению времени реакции (от 35 до 2 ч) и сдвигу равновесия в сторону образования 6,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидиновых краунофанов вплоть до преимущественного для **3a,b** (74 – 75 %). Краун-эфир **3c** получен с выходом 22% при нагревании реакционной массы. Отмечено преимущественное образование соединений **3a-c** в виде (*R,S,R*)-диастереомеров.

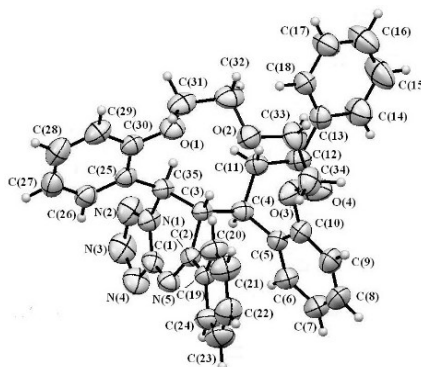


Рисунок. Молекулярная структура **3c** по данным РСА

Показана заметная туберкулостатическая активность соединений **3a-c** в опытах *in vitro*, планируется их исследование в качестве хиральных индукторов в мультикомпонентных реакциях Биджинелли и Ганча¹.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 15-13-00077), а также РФФИ (грант № 16-29-10757-офи_м).

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И Fe(III)-ПОРФИРИНОВ: ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Ольхов А.А.^{1,2}, Староверова О.В.², Тюбаева П.М.^{1,3}, Жулькина А.Л.²,
Иорданский А.Л.², Лобанов А.В.², Попов А.А.^{1,3}

¹ФГБОУ ВО Российский экономический университет
им. Г. В. Плеханова; e-mail: aolkhov72@yandex.ru

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской ака-
демии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской
академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Комплексы железа с порфиринами являются катализаторами авто-
окисления ряда биогенных веществ. Наиболее перспективными носителями для
функциональных низкомолекулярных веществ (наночастиц) являются полимер-
ные волокна наноразмерного диапазона. Использование ряда природных поли-
меров, например, поли-(3-гидроксибутирата) (ПГБ) создает дополнительные
преимущества при разработке волоконных и матричных систем для экологиче-
ских задач и в биомедицине.

В настоящей работе получен новый материал на основе волокон ПГБ и
комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином (FeClTPP). Ультратонкие во-
локна ПГБ с добавлением 1, 3 и 5% (масс.) FeClTPP получали методом электро-
формования раствора в хлороформе. Для образующегося единичного волокна
наблюдается последовательность цилиндрических фрагментов с диаметром
(1-3 мкм) и веретеноподобных элементов, имеющих максимальный диаметр ~10
мкм и протяженность 20-30 мкм. При добавлении в формовочный раствор 1%
FeClTPP средний диаметр цилиндрических элементов таких волокон незначи-
тельно увеличивается на 2-4 мкм, но веретеноподобные структуры практически
полностью исчезают. Подобный эффект связан с увеличением электропроводно-
сти формовочного раствора ПГБ в присутствии FeClTPP. Дальнейшее увеличе-
ние концентрации FeClTPP в формовочном растворе приводит к полному исчез-
новению утолщений на волокнах. Таким образом, комплекс железа(III) с тетра-
фенилпорфирином одновременно со своими биоцидными свойствами является и
технологической добавкой, увеличивающей электропроводность формовочного
раствора ПГБ в хлороформе.

Биологические испытания нетканых материалов показали, что волокна, со-
державшие FeClTPP, активны в отношении бактериальных тест-культур. Это по-
казывает целесообразность создания на основе полимеров и металлокомплексов
порфиринов средств дезинфекции в отношении условно-патогенных и патоген-
ных микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Романенко Ю.В., Ершова Н.А., Стрелкова А.А., Агеева Т.А.,
Койфман О.И.

НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново,

E-mail: romanenko_yu@inbox.ru

В настоящее время тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, например, порфирины и их аналоги - производные ряда хлорофилла, вызывают большой интерес как исходные соединения препаратов для фотодинамической терапии злокачественных новообразований. В области синтетических работ по химии тетрапирролов имеется тенденция к созданию соединений с заданными свойствами на основе так называемого структурно-функционального подхода. Этот подход применим, в частности, к конструированию и получению новых фотосенсибилизаторов для ФДТ.

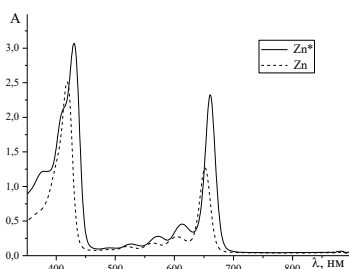
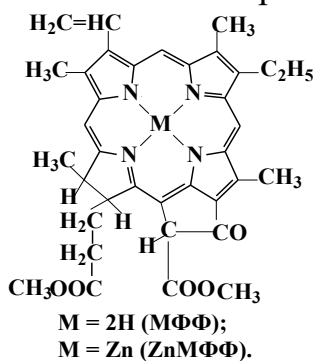


Рис. 1. Электронные спектры поглощения Zn-комплексов в хлороформе.

В настоящей работе нами был изучен процесс комплексообразования метилфеофорбида *a* (МФФ) с ацетатами металлов. Были получены комплексы МФФ с цинком (ZnМФФ) и медью (CuМФФ). В качестве растворителей были использованы уксусная кислота, ДМФА и смесь хлороформа с метанолом, взятая в соотношении 1:2. Обнаружено, что в ходе реакции кроме ZnМФФ образуются еще одно комплексное соединение (ZnМФФ*). Электронные спектры поглощения (рис. 1) полученных соединений схожи, но ZnМФФ сдвинут гипсохромно относительно второго получившегося комплекса. Отношение коротковолнового максимума к длинноволновому для Zn- и Zn*-комплексов МФФ равны 1,8 и 1,2 соответственно. Та же картина наблюдается и при получении комплексов с медью.

Установлено, что в ДМФА, в отличие от уксусной кислоты и смеси хлороформ-метанол, порфирин реагирует с ацетатами металлов с очень низкой скоростью, но на соотношение получаемых комплексов растворитель, в котором проводилась реакция, не влияет.

Отмечено, что комплексы МФФ с цинком менее стабильны и разрушаются, находясь как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, тогда как Cu-комплексы достаточно устойчивы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 15-03-07548).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КРАХМАЛА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Рыбкин Д.В., Головашова Е.С., Кудрик Е.В.

*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново,
пр. Шереметьевский, 7
andreistarikov1994@mail.ru*

Модифицирование крахмала широко используется в пищевой промышленности и в косметике. Одним из важнейших классов является окисленный крахмал. В промышленности данное соединение получают окислением крахмала пероксидом водорода в присутствии сульфата железа, либо окислением перихлоратом натрия.

В настоящей работе изучено каталитическое окисление крахмала кислородом воздуха в присутствии водорастворимых металлофталоцианинов марганца, железа и кобальта. Доказано, что лучшим окислителем является фталоцианин кобальта. Определены основные параметры процесса, в том числе скорость каталитической реакции, а так же количество карбоксильных групп от природы катализатора.

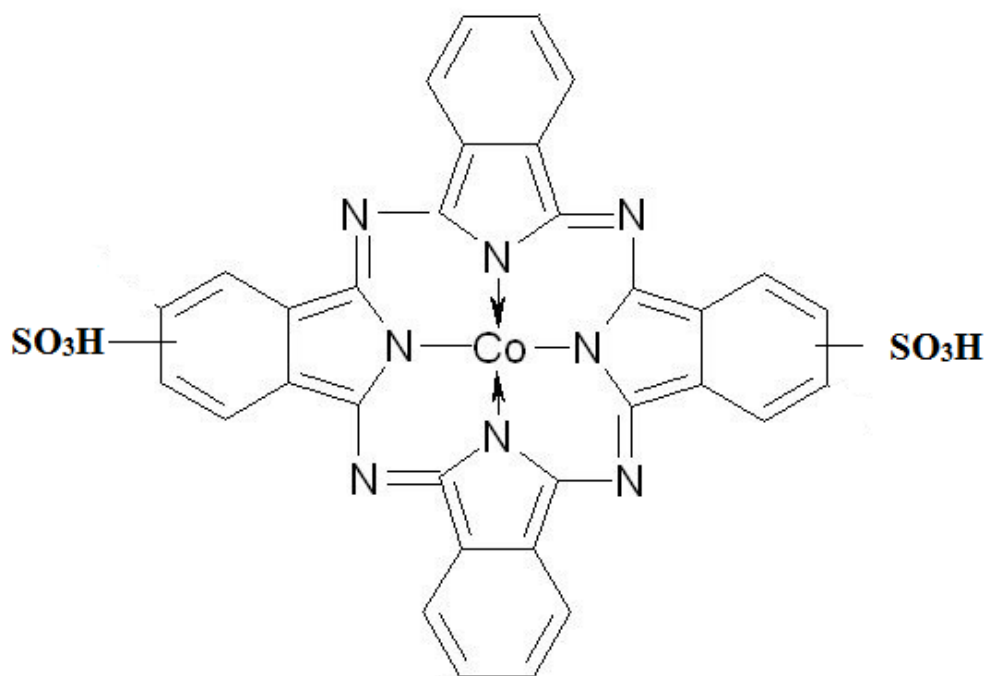


Рис.1 Дисульфокислота фталоцианината кобальта

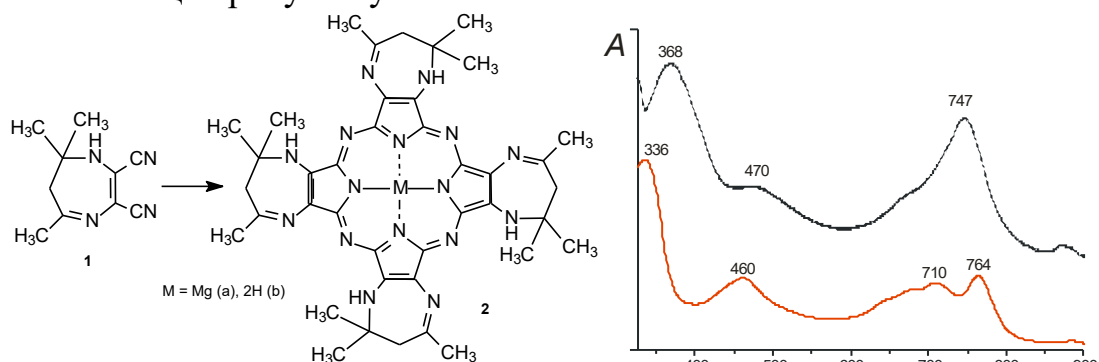
Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 14-03-91054 НЦНИ_a

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ, ПОГЛОЩАЮЩИХ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

Скворцов И.А. и Стужин П.А.

*Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия
ivanskvortsov@mail.ru*

Среди порфиразинов, содержащих аннелированные 7-членные гетероциклы до сих пор были известны макроциклы с 5,7 диарилзамещёнными 6*H*-1,4-дiazепиновыми [1] и 1,4,5,7-тетраметилзамещёнными 4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми фрагментами [2]. Спектральные и физико-химические свойства этих двух типов порфиразинов существенно отличаются, т.к. свойства сильно различаются, т.к. в первом случае diaзепиновый фрагмент содержит два атома азота sp^2 -типа и является электроноакцептором, а во втором две донорных третичных аминогруппы sp^3 -типа. Нами путем темплатной циклотетрамеризации 2,3-дициано-5,7,7-триметил-6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепина [3] в присутствии бутилата магния или лития впервые получены порфиразины, в которых в diaзепиновом кольце присутствуют оба этих типа атомов азота.



Строение полученных порфиразинов установлено на основании данных масс-спектрометрии и они охарактеризованы спектральными методами. Сильная поляризация порфиразинового π -хромофора за счет одновременного действия акцепторных аза- и донорных аминогрупп приводит к необычно большому bathochromic shiftу длинноволновой Q-полосы поглощения в ближнюю ИК-область (747 нм для комплекса с Mg(II) и 764 нм для безметального макроцикла).

Работа поддержана грантом Российского научного фонда №14-23-00204.

1. Donzello M. P., et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2075-2084.
2. Baum S. M., et al. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1665-1670.
3. Begland R.W., et al. *J. Org. Chem.*, **1974**, 2341 - 2350.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАГРЕГАТОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА

Солина Е.В.¹, Громова Г.А.¹, Лобанов А.В.¹, Миронов А.Ф.²,
Мельников М.Я.³

¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

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

³ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

В настоящее время возрос интерес к разработке новых методов диагностики различных заболеваний на ранних стадиях, особенно, для атеросклероза. Для использования металлокомплексов фталоцианинов (МФц) в этих целях, важно создать биологически совместимые системы МФц и определить их фотофизические свойства. В качестве носителей нами были выбраны полимеры, такие как поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ), бычий сывороточный альбумин (БСА) и наноразмерный силикагель (SiO₂).

Исследование надмолекулярных систем показало, что МФц может находиться в трех формах (мономер, H- и J-агрегаты) в зависимости от микроокружения, центрального иона металла и наличия дополнительных лигандов. Поскольку фталоцианинат циркония характеризуется наличием двух лигандов, все системы на основе ZrL₂Фц находятся полностью в мономерном состоянии за исключением комплексов с SiO₂, где у ZrL₂Фц и AlClФц образуют J-агрегаты ($\lambda = 750$ нм). Фталоцианинат кремния SiCl₂Фц в ПЭГ и SiO₂ формирует J-агрегаты ($\lambda = 850$ нм). MgФц в ПВП, ПЭГ, SiO₂ представляют собой мономер с небольшим количеством J-агрегатов ($\lambda = 830$ нм). Фталоцианинат ванадила (V=OФц) во всех надмолекулярных системах формирует H-агрегаты ($\lambda = 630$ нм) и два типа J-агрегатов ($\lambda = 730$ и 830 нм). Для AlClФц на поверхности SiO₂ также наблюдаются J-агрегаты двух типов с максимумами при 740 и 770 нм. Было обнаружено, что J-агрегаты AlClФц образуют триплетные возбужденные состояния, которые характеризуются широким спектром поглощения в области 400-800 нм и временем жизни 360 мкс [1].

1. Sul'timova N.B., Levin P.P., Lobanov A.V., Muzafarov A.M. *High Energy Chemistry*. 2013, **47**, 98.

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

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ СОЛЮБИЛИЗАТОРАМИ

Солина Е.В.¹, Громова Г.А.², Рубцова Н.А.¹, Илатовский В.А.¹,
Лобанов А.В.¹, Горбунова Ю.Г.^{3,4}, Цивадзе А.Ю.^{3,4}

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

²ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86,

³ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

⁴ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Двухпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов высоко стабильны, обладают интенсивным поглощением в красной области, редокс- и фотохимическими свойствами, что делает их привлекательными веществами для различных биомедицинских приложений. Методом электронной спектроскопии изучены свойства растворов двухпалубных дифталоцианиновых комплексов лантанидов LnPc₂ (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) в хлороформе, диметилформамиде, в водно-мицеллярных системах, растворах белков, полимеров и на поверхности наночастиц кремнезема. Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинов характеризуются высокими значениями константы связывания. Во всех изученных системах установлена корреляция между положением максимумов полос поглощения LnPc₂ и ионным радиусом металла-комплексобразователя. В супрамолекулярных комплексах LnPc₂ с макросоединениями и наночастицами обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые природой солюбилизатора. В результате предложены прототипы сенсорных систем для определения альбумина и наночастиц кремнезема в растворах. Данное свойство характерно для фталоцианинатов иттербия и лютеция, тогда как LnPc₂ с большим ионным радиусом сохраняют исходную анионную форму [1]. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие LuPc₂ и YbPc₂, для которых установлен сенсорный отклик на альбумин и нанокремнезем. В целом результаты показывают перспективность разработки биосенсоров на основе изученных систем.

1. Gromova G.A., Lobanov A.V. Chemical and Biochemical Technology. Materials, Processing, and Reliability (Ed. by S.D. Varfolomeev). New Jersey: Apple Academic Press, 2014, 115.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

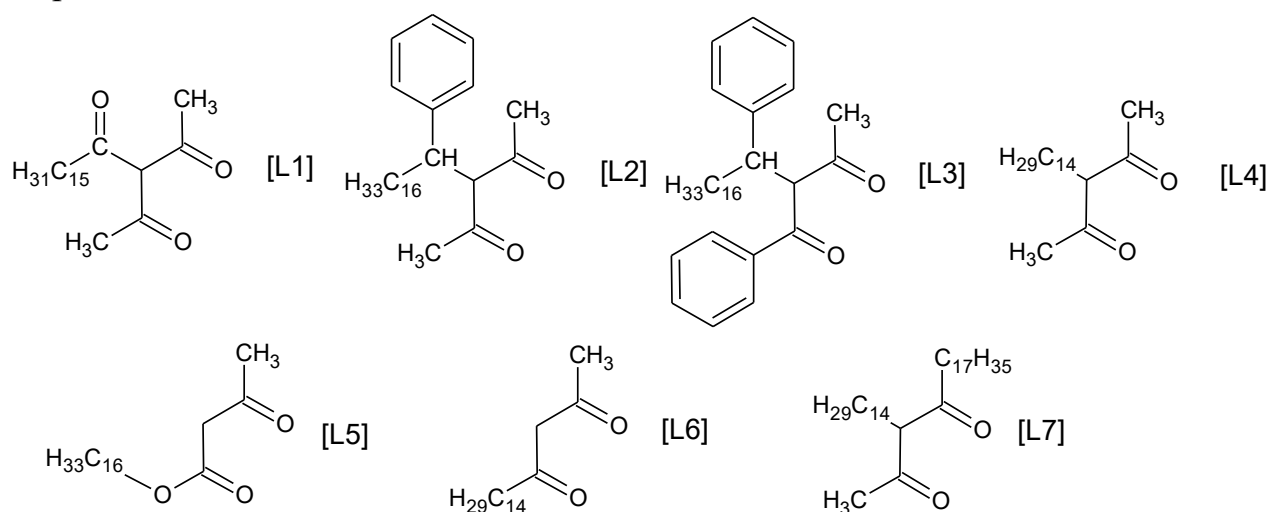
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА И ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕКСАДЕЦИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

Соколов М.Е., Репина И.Н., Девтерова Ю.М., Степаниденко Е.А.,
Ляшенко М.С., Васильев В.Е., Островский С.С.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

β -дикетоны являются одними из наиболее хорошо изученных классов органических лигандных систем, вследствие их способности образовывать устойчивые координационные соединения с d- и f-металлами. Возможность различных структурных модификации молекул простейших β -дикетонов имеет широкие перспективы применения их в качестве объектов построения супрамолекулярных ансамблей. В данном контексте, особый интерес вызывают амфифильные β -дикетоны и их комплексные соединения с редкоземельными элементами, вследствие возможности получения на их основе тонкопленочных 2D-упорядоченных молекулярных структур.

В связи с этим нами был синтезирован ряд β -дикетонов с алифатическими заместителями в α - и γ -положениях (рисунок), способных образовывать на поверхности водных сред устойчивый молекулярный слой Ленгмюра. В данной работе представлены результаты исследования особенностей формирования пленок Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт на основе L5 на поверхности водных субфаз содержащих ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} .



Структурные формулы синтезированных β -дикетонов:

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

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

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА ОКТОПРОПИЛТЕТРАЗОПОРФИРИНА

Стариков А.С., Тюрин Д.В., Кудрик Е.В.

*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново,
пр. Шереметьевский, 7
andreistarikov1994@mail.ru*

Благодаря своим уникальным электронным и оптическим свойствам, тетраазопорфирины применяются в различных областях человеческой деятельности: изготовление биомедицинских средств, химических датчиков, жидких кристаллов, в нелинейной оптике, пленки Ленгмюра-Блоджетт, лестничные полимеры [1;2] и др.

Известно, что металлопорфиразины имеют способность выступать в качестве катализаторов для реакций органических преобразований. Большинство исследований было направлено на изучение каталитических свойств металлопорфиринов в реакциях окисления, из-за их сходства с протетической группой некоторых природных окислительных ферментов.

В настоящей работе представлены данные по синтезу и исследованию физико-химических, спектральных ранее не описанного в литературе марганцевого комплекса октопропилтетраазопорфина.

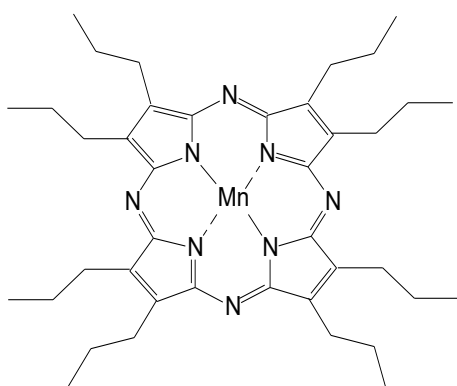


Рис.1 Структура марганцевого комплекса октопропилтетраазопорфина

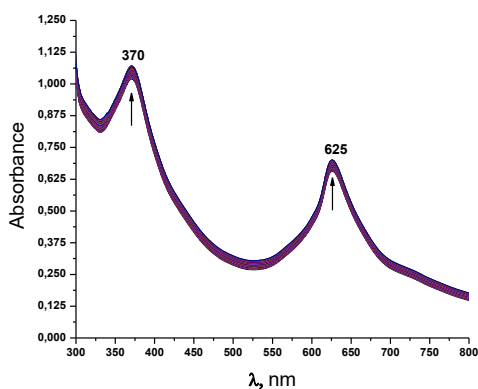


Рис.2 ЭСП координации комплекса пиридином

1. Bonnett R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy // Chem. Soc. Rev. 1995. Vol. 24. P. 19-33.
2. Feucht C., Linsen T., Hanack M. Synthesis of Dienophilic and Enophilic Phthalocyanines // Chem. Ber. 1994. Vol. 127. P. 113-117.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-03-05236 А

ПРИМЕНЕНИЕ ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛКЕНОВЫХ СУБСПЕКТРОВ МАСС-СПЕКТРОВ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Морозик Ю.И.^{1,2}, Дудкин А.В.*^{1,2}, Терентьев А.Г.^{1,2}, Гречухин А.П.¹

¹Костромской государственной технологической университет, ул. Дзержинского, 17, 156005, г. Кострома, Российская Федерация

² ФГКОУ ВО «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко», ул. Горького, 16, 156015, г. Кострома, Российская Федерация, aleksvdud@gmail.com

Ранее авторами [1] было показано, что фрагментация некоторых высокотоксичных фосфорорганических соединений, подлежащих строгому аналитическому контролю [2], а также их маркеров, может быть описана общей схемой фрагментации монофункциональных соединений RX (X-функциональная группа). Также было сделано предположение, что важнейшей составляющей масс-спектров электронной ионизации многих монофункциональных соединений RX является алкеновый субспектр, состоящий из пика фрагментного алкенового иона $[R - H]^+$ и пиков продуктов его распада [1]. Необходимо отметить, что данное предположение было основано лишь на сходстве выделенного алкенового субспектра и масс-спектра алкена с идентичным углеродным скелетом (записанного в стандартных условиях при энергии ионизирующих электронов 70 эВ) и требовало экспериментального подтверждения.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные подтверждающие этот факт. Для этого с помощью тандемной масс-спектрометрии были исследованы два монофункциональных соединения с одинаковым строением алкильного радикала: изопентиловый спирт и О-изопентилдихлорфосфат. Было показано, что массовые числа и интенсивности пиков ионов, образующихся при диссоциации фрагментного алкенового иона с m/z 70, индуцированной соударением, при различных значениях ускоряющего напряжения в ячейке соударений очень сходны для обоих соединений. Этот факт свидетельствует об идентичности ионов с m/z 70, образующихся при фрагментации изопентанола и О-изопентилдихлорфосфата. Кроме того, в ходе эксперимента по определению предшественников ионов, образующих алкеновый субспектр рассматриваемых соединений, было установлено, что в спектрах наблюдается только один ион-предшественник с m/z 70, что также подтверждает справедливость вышеупомянутого предположения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10005), выделенного Костромскому государственному технологическому университету.

1. Ткачук Ю.В., Морозик Ю.И., Дудкин А.В. Общая схема фрагментации монофункциональных органических соединений в условиях электронной ионизации // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 3. С. 390.

2. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. GE. 92-61926, Париж, 1993, 133 с.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА 2D GIXD ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ Co(II), Pd(II), Zn(II)

Сухих А.С.^{a,b}, Басова Т.В.^{a,b}, Громилов С.А.^{a,b}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090

^bНовосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск,
ул. Пирогова, д. 2, 630090

В настоящее время тонкие слои фталоцианинов металлов широко используются в качестве резистивных газовых сенсоров. Структурная характеристика таких слоев представляет собой серьезную проблему в основном из-за трудностей получения качественных монокристаллов и невозможности проведения рентгеноструктурного анализа. Индицирование дифрактограммы, полученной в геометрии Брэгга-Брентано, также сталкивается с существенными затруднениями: текстура, большие и близкие между собой параметры элементарной ячейки (ПЭЯ), низкая симметрия. Обычно поиск ПЭЯ приводит к нескольким равнозначным вариантам и информация об углах между кристаллографическими плоскостями может указать единственно верный. Такая информация может быть получена при исследовании тонких ориентированных слоев путем съемки в геометрии «скользящего пучка» (2D Grazing Incidence X-ray Diffraction, далее 2D GIXD). В настоящей работе исследованы тонкие (до 150 нм) ориентированные слои фталоцианинов (в том числе фторзамещенных) Co(II), Pd(II), Zn(II). Слои получали методом термического испарения в вакууме.

На 2D GIXD картинах ориентированных слоев наблюдаются локализованные дифракционные пятна ($h0l$) [1]. Их форма и положение позволяют оценить степень ориентации кристаллитов относительно поверхности подложки и напрямую измерить углы между кристаллографическими плоскостями (φ). Их комбинирование с данными стандартной порошковой дифрактограммы (межплоскостные расстояния) позволяет корректно проводить индицирование и однозначно определять ПЭЯ. Это особенно важно в случае фталоцианинов, для которых можно ожидать наличие нескольких кристаллических полиморфных модификаций.ⁱ

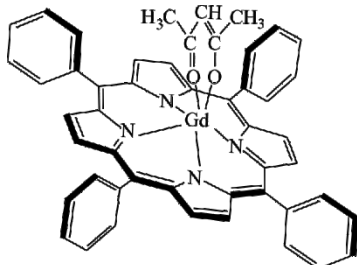
1. А.С. Сухих, Т.В. Басова, С.А. Громилов. // Журнал структурной химии. – 2016. – 57. – №3. – С. 636-639.

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТА ГАДОЛИНИЯ

Тюляева Е.Ю., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н.

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1; e-mail: tnl@isc-ras.ru*

Принято считать, что при получении порфириновых комплексов переходных *f*-металлов количественный УФ-видимый спектр соединения, полученного в результате синтеза и очистки реакционной смеси, является индивидуальной характеристикой, позволяющей различить сэндвичевые комплексы (1:2 и 2:3), димерные мостиковые комплексы и комплексы состава 1:1. Однако большая координационная емкость ионов лантанидов (КЧ до 9 в растворах и до 12 в кристаллах) позволяет получить макроциклические соединения (X)(L)LnP, содержащие как ионные, так молекулярные лиганды в первой координационной сфере. В этом случае становится необходимым установление состава последней с использованием данных различных методов физико-химического анализа.



(5,10,15,20-тетрафенил-21,23-порфинато)гадолиний-(III)-ацетилацетонат (Acac)₃GdTPP (рисунок) синтезирован реакцией комплексообразования Gd(Acac)₃ (0.05059 г) с H₂TPP (0.02198 г) в кипящем имидазоле в течение 1 ч. Выделенный в результате хроматографии на Al₂O₃ смесью C₂H₅OH-1% AcOH комплекс состава 1:1 (Acac)(AcacH)₃GdTPP был идентифицирован методами УФ-видимой, ИК, ¹H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Экспериментальные данные достоверно подтверждают присутствие в координационной сфере комплекса трех молекул ацетилацетона, координированных посредством донорно-акцепторных связей. Присутствие молекулярных лигандов проявляется также в виде поглощения при 1680 (C = C) и 1730 (–CO–) см⁻¹ в ИК спектре соединения. Сигналы с максимумами 1516 и 1262, 1273 см⁻¹, (ν C=O и ν C–CO–C) указывают на бидентатную координацию ацетилацетоната (рисунок) через атомы кислорода (C-связанные формы поглощают при 1655 см⁻¹).

При исследовании практически важных свойств макроциклических комплексов (магнетотермических, оптических и др.) наряду с целевыми аксиальными лигандами необходимо учитывать наличие молекулярных лигандов, природа которых определяется условиями синтеза и очистки исследуемых соединений.

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА НА РЕДОКС-СВОЙСТВА μ -КАРБИДОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(IV) В РЕАКЦИИ С *трет*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

Тюляева Е.Ю., Симонова О.Р., Зайцева С.В., Кудрик Е.В.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия. teu@isc-ras.ru

Изучение устойчивости μ -карбидодимерных комплексов железа(IV) с тетрафенилпорфирином, октапропилтетраазапорфирином ((FeTPP)₂C, (FeOPTAP)₂C) и тетра-*трет*-бутилфталоцианином ((FePc)₂C) в реакции с *трет*-бутилгидропероксидом (ТБГП) проводили наряду с исследованием окислительно-восстановительных свойств мостиковых гомо/гетерометаллических гомо/гетеролептических макроциклических комплексов, представляющих особый интерес в качестве катализаторов редокс реакций ввиду своей высокой химической и термической стабильности [1].

Протекание реакции между исследуемыми комплексами и ТБГП фиксировали по изменениям в УФ-видимых спектрах растворов в бензоле во времени при изменении концентрации перекиси в интервале 10⁻⁴–1 моль/л при 298 К. Данные методов УФ-вид., ИК, ¹H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, в сочетании с данными количественного изучения скоростей реакции в различных условиях свидетельствуют о протекании исследуемого процесса в несколько стадий, включающих координацию молекулы ТБГП на одном из металлоцентров димерного соединения, разрыв связи O–O и образование активной частицы с последующим окислением макроциклического лиганда до π -катион-радикала с сохранением C-мостика.

В докладе представлены результаты количественного исследования ступенчатых реакций и предложены их механизмы, определяемые природой донорно-акцепторных свойств макроциклического лиганда и концентрацией органической перекиси. Устойчивость изученных комплексов к окислению ТБГП увеличивается в ряду



Окисленные по макроциклу изученные комплексы могут быть восстановлены при воздействии N-оснований (например, имидазола). Наличие последних изначально в реакционной смеси на порядок замедляет скорость образования одноэлектронно окисленных форм комплексов.

[1] Sorokin A.V. BioInorg. React. Mech. 2012. 8 (1-2): 59–84.

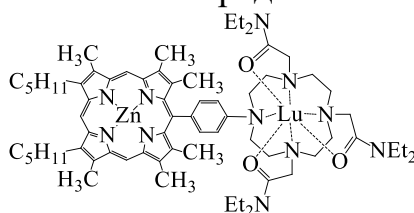
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, № 15-03-04327-а

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ КОНЬЮГАТОВ ПОРФИРИНОВ С ЦИКЛЕНОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СБОРКИ

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

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

Конъюгаты порфиринов с азамакроциклами являются мультитопными лигандами, обладающими множественными центрами связывания, что позволяет им выполнять функции рецепторов и строительных блоков для построения координационных супрамолекулярных ансамблей [1-3]. Особенно интересны в качестве подобных супрамолекулярных лигандов порфириновые соединения, связанные с цикленовым фрагментом, синтез которых был осуществлен путем каталитической реакции аминирования Бухвальда-Хартвига. Цикленовый фрагмент был функционализирован ацетатными и метилкарбаматными группами с целью дополнительной координации катионов металлов. Были получены комплексы синтезированных конъюгатов с катионами редкоземельных металлов.



С помощью электронной спектроскопии поглощения были изучены процессы супрамолекулярной сборки синтезированных металлокомплексов с экзобидентатными лигандами, и было показано, что конъюгаты порфиринов с цикленом обладают богатыми потенциальными возможностями для построения надмолекулярных структур с интересными электронно-оптическими свойствами.

Литература.

1. Е.А. Mikhailitsyna, V.S.Tyurin, I.A. Zamyatskov, V.N. Khrustalev, I.P. Beletskaya, Synthesis, characterization and cation-induced dimerization of new aza-crown ether-appended metalloporphyrins. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (25), 7624-7636.
2. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Yu. Tsivadze, R. Guillard, C. Stern. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chemical Reviews*, **2009**, 109 (5), 1659–1713.
3. Е.А. Mikhailitsynaa, V.S. Tyurin, I.P. Synthesis of new porphyrin dimers linked by diamines and their supramolecular assemblies. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, 19(7), 874-886.

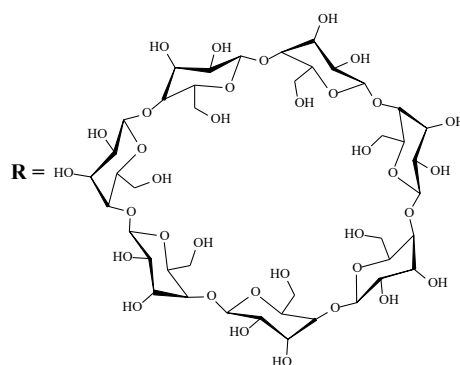
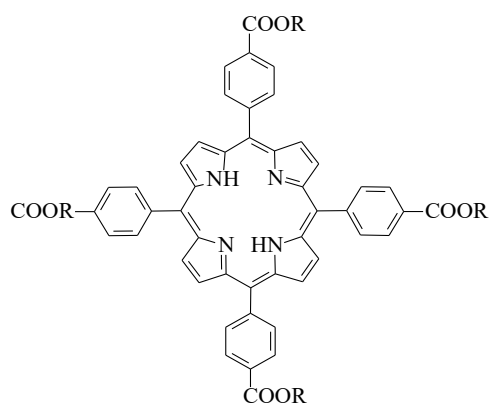
* Авторы благодарят за финансовую поддержку работы РФФИ (грант 16-03-00586 А) в части синтеза и Российскую академию наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 5 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров») в части супрамолекулярных исследований.

ЦИКЛОДЕКСТРИН ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Тюрин Д.В., Любимцев А.В., Сырбу С.А.

*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,
153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7
dimitar1991@yandex.ru*

Фотодинамическая терапия является одним из основных методов для лечения онкологических заболеваний, например, рака легких. Основным отличием супрамолекулярных систем на основе порфиринов и фталоцианинов является их свойство накапливаться в клетках опухоли, поэтому разработка препаратов, которые содержат в своей структуре порфириновые макроциклы и матрицы для размещения цитостатиков представляется весьма актуальной.



В настоящей работе синтезирован водорастворимый β -циклодекстрин содержащий тетрафенилпорфирин. Исследовано его взаимодействие с комплексом рутения $\text{Na}[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})_4]$. Показано, что в результате данной реакции образуются комплексы включения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10453)

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМЫ FeCl-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ДЛЯ БИНАРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Фаустова М.Р.¹, Жунина О.А.², Моллаев М.Д.¹, Никольская Е.Д.²,
Яббаров Н.Г.², Лобанов А.В.³, Северин Е.С.²

¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт
тонких химических технологий, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86,

²АНО «Институт молекулярной диагностики», 117149, Москва, Симфе-
ропольский б-р, 8.

³ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4,
e-mail: avlobanov@mail.ru

Одним из эффективных подходов к лечению онкологических заболеваний является бинарная каталитическая терапия (БКТ). Данный метод лечения основан на взаимодействии комплекса переходного металла и аскорбиновой кислоты, в результате которого образуются свободные радикалы и активные формы кислорода ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot}), индуцирующие гибель опухолевых клеток. В настоящее время существуют научно-практические данные о применении для БКТ фталоцианинатов переходных металлов. В данной работе в качестве комплексного соединения был применен $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$ -тетрафенилпорфирин (FeClTFP). В связи с ограниченной растворимостью FeClTFP в физиологических условиях была разработана методика включения металлокомплекса в полимерную матрицу на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПМГК 50:50). Для получения полимерной формы FeClTFP использовали метод одинарного эмульгирования, позволяющий формировать субмикронные частицы размером 190-220 нм. Дзета-потенциал полимерных частиц составлял от -11.6 до -19.5 мВ.

Была изучена цитотоксическая активность FeClTFP и его полимерной формы в отношении опухолевых клеток линий MCF 7 (аденокарцинома молочной железы человека), MG 63 (остеосаркома человека) и HeLa (карцинома шейки матки человека). Полученные данные продемонстрировали наличие противоопухолевых свойств FeClTFP на указанных линиях клеток, при этом полимерная форма действовала в аналогичном концентрационном диапазоне. Следует отметить, что субмикронные частицы в отношении клеток линии MG 63 обладали большей цитотоксической активностью, чем немодифицированный FeClTFP (IC_{50} 3.38 мкМ и 1.99 мкМ соответственно).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности использования технологии получения полимер-порфириновых композитов для БКТ злокачественных новообразований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

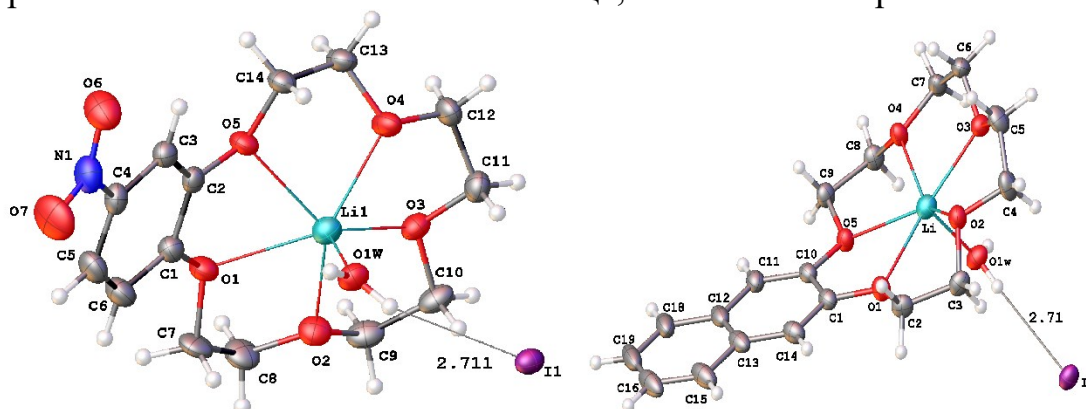
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ БЕНЗОКОЛЬЦА НА ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ Li В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

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

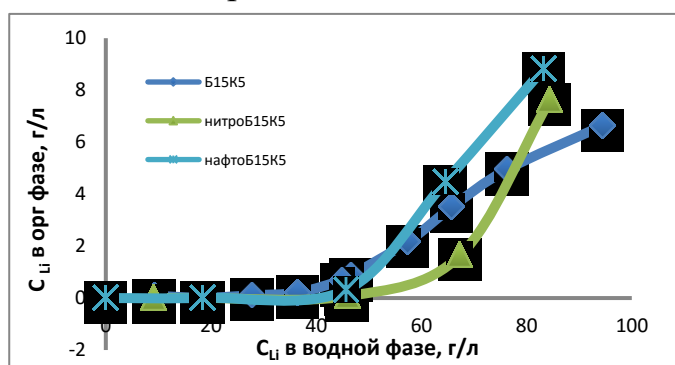
^а) ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

^б) ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: zhilov@igic.ras.ru

Впервые были получены и охарактеризованы с помощью ИК и РСА комплексы лития $LiX \cdot H_2O$, где X=нафто15К5, нитроБ15К5. Проведен сравнительный анализ строения комплексов LiI с Б15К5, нафто15К5, нитроБ15К5 в кристаллическом виде и в растворе $CHCl_3$ с результатами использования краунов, имеющих различные заместители в бензочольце, в качестве экстрагентов.



Показано, что все комплексы имеют одинаковый координационный узел: Li образует координационные связи с пятью атомами кислорода краун-эфира и атомом кислорода воды. Один из атомов водорода воды связан с атомом I.



Изучены экстракционные системы хлороформ-вода, краун-эфиры – Б15К5, нафто15К5, нитроБ15К5, соль лития – хлорид. Получены изотермы экстракции названных систем и осуществлена попытка выявить влияние строения экстрагента на величину экстракции.

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

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ РТУТИ В МОНОСЛОЯХ ДИФИЛЬНЫХ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ

Шульга А.А., Курочкин А.А., Шокуров А.В., Селектор С.Л.,
Арсланов В.В.

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

Создание тонкопленочных чувствительных элементов сенсоров, селективных к экологически-опасным катионам металлов, является одной из важнейших задач современной супрамолекулярной химии. Однако, несмотря на большой объем информации о комплексообразовании и селективности связывания катионов металлов различными ионофорными группами, роль гидрофобного фрагмента дифильных хромоионофоров и структуры их монослоев Ленгмюра в процессах распознавания на границе раздела воздух/вода до настоящего времени практически не изучалась. В данной работе были исследованы два идентичных гемицианиновых хромоионофора с алкильными заместителями различной длины – MolC21 (22 атома углерода) и MolC16 (17 атомов углерода). В качестве ионоформного фрагмента обе молекулы содержали дитиа-аза-краун-эфирные группы, комплементарные катионам ртути.

Обнаружено, что несмотря на абсолютную тождественность хромоионофорных фрагментов исследуемых соединений, отклик монослоя MolC16 на присутствие катионов ртути в водной субфазе значительно слабее. В монослое более гидрофобного соединения MolC21 комплексы с катионами ртути могут быть зарегистрированы при концентрации аналита около 10^{-6} М, в то время как в случае MolC16 заметные спектральные изменения, связанные с комплексообразованием, наблюдаются только при содержании $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ более 10^{-4} М. Кроме того, в отличие от хромоионофора MolC21 , способного при высоких содержаниях катионов ртути образовывать с ними в монослое комплексы состава 2:1 и 1:1, MolC16 в тех же условиях образует только комплексы 2:1. Как было показано ранее, инертные катионы бария введенные в субфазу, ингибируют агрегацию молекул MolC21 в монослое по типу «голова-к-хвосту», что облегчает связывание катионов ртути краун-эфирными группами. Однако, в случае менее гидрофобной молекулы MolC16 , такая предорганизация не происходит. По-видимому, уменьшение длины алкильного заместителя в MolC16 приводит к сокращению времени присутствия растворителя в монослое в процессе его формирования на поверхности раздела, что существенно снижает эффективность взаимодействия катионов бария с ионофорными фрагментами молекул, которое необходимо для осуществления предорганизации монослоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 16-33-60024 мол_а_дк и 16-29-05272 офи_м

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА НЕПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМИРОВАННОЙ СТАЛИ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА И ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА

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

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

Хромовые покрытия защищают сталь от коррозии. Качество защиты зависит от сплошности и целостности слоя хрома, нанесенного в гальванической ванне. Предварительные структурные исследования показали наличие трещин в слое хрома, что ослабляет защитные свойства хромового покрытия. Одним из вариантов улучшения защитных свойств является нанесение дополнительного органического покрытия, которое заполнит трещины, и создаст дополнительный защитный слой на поверхности хрома.

Спектроскопия электрохимического импеданса широко применяется для изучения коррозионного поведения и защитных свойств подобных объектов, имеются модельные представления, позволяющие качественно и количественно описать процессы, происходящие на межфазных границах во время испытаний.

Спектроскопия электрохимических шумов достаточно широко используется для оценки скорости и типа коррозии металлов и сплавов. Однако, в литературе очень мало работ по оценке защитных свойств органических покрытий.

В данной работе исследованы защитные свойства полиуретана, силоксана и фторорганического покрытий на хромированной стали в условиях, имитирующих атмосферную коррозию методами шумовой и импедансной спектроскопии. Сделана попытка найти корреляцию защитных свойств покрытий с шумовыми данными, основываясь на корреляции с импедансными данными.

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

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Arkhipova A.N., 55
 Arslanov V.V., 73
 Belov A.S., 70
 Bubnov Y.N., 70
 David O. Oluwole, 51
 Davydov V.V., 80
 Dudkin S.V., 70
 Ezhov A.A., 73
 Fedorov Yu.V., 55
 Fedorova O.A., 55
 Gorbunova Yu.G., 73
 Jonusauskas G, 8, 55
 Kalinina M.A., 73
 Khrustalev V.N., 37
 Kolyadina N.M., 37, 80
 Kotsuba V.E., 37, 80
 Kulikova L.N., 37
 Mikhalitsyna E.A., 102
 Nelyubina Y.V., 70
 Panchehko P.A., 55
 Pavlov A.A., 70
 Popov S.V., 73
 Savkina S.A., 70
 Strashnov P.V., 80
 Tebello Nyokong, 51
 Tsivadze A.Yu., 73
 Vershinin M.A., 26
 Voloshin Ya.Z., 70
 Zakharko M.A., 55
 Zvyagina A.I., 73
 Агеева Т.А., 91
 Андреев В.Н., 107
 Андреева Е.Р., 82
 Анисимов А.В., 44
 Анисимова Е.Э., 60, 61
 Антипин А.М., 77
 Арсланов В.В., 23, 33, 52, 56, 57, 74,
 87, 106
 Балалаева И.В., 42
 Баранов Е.В., 71
 Барышев Н.Н., 23, 33, 114
 Басова Т.В., 13, 45, 78, 99
 Белецкая И.П., 102
 Белых Д.В., 11, 17, 24, 88
 Березин Д.Б., 17, 38, 83
 Березин М.Б., 38
 Бичан Н.Г., 68
 Блохина Л.И., 60, 61
 Бобылева А.А., 44, 48
 Брагина Н.А., 27, 36, 50
 Брюханова Т.И., 68
 Бугаева А.Ю., 88
 Бузько В.Ю., 58, 59
 Булавченко А.И., 12, 34
 Буляк В., 41
 Буравкова Л.Б., 82
 Бусев С.А., 15
 Валова М.С., 89
 Васильев В.Е., 96
 Вацадзе С., 20
 Вашурин А.С., 25
 Велегжанинов И.О., 24
 Венедиктов Е.А., 17, 83
 Винокуров Е.Г., 63, 75
 Гарасько Е.В., 17
 Глаголев Н.Н., 50
 Глушко В.Н., 60, 61
 Гоголева С.Д., 64
 Головашова Е.С., 86, 92
 Голубчиков О.А., 25
 Горбунова Ю.Г., 5, 30, 41, 51, 53, 95
 Градова М.А., 27, 62
 Графов Б.М., 107
 Гречухин А.П., 98
 Григорьев М.С., 30
 Грин М.А., 52
 Гришанов Д.А., 74
 Громилов С.А., 99
 Громова Г.А., 94, 95
 Гусев С.А., 72
 Гущина О.И., 69
 Давыдов А.Д., 107
 Давыдов В.В., 77
 Девтерова Ю.М., 96
 Демин С.В., 105
 Демина Л.И., 105

Деревеньков И.А., 28, 46
 Дрогова Г.М., 77
 Дудкин А.В., 98
 Дудкин Б.Н., 88
 Дьяченко Н.В., 48
 Ежов А.В., 36
 Ельцов И.В., 29
 Емец В.В., 107
 Енакиева Ю.Ю., 30, 56, 74, 87
 Ермакова Е.В., 56, 57, 74
 Ершова Н.А., 91
 Жигунов Ф.Н., 63, 75
 Жиллов В.И., 105
 Жулькина А.Л., 90
 Жунина О.А., 104
 Забродина Г.С., 71, 72
 Зайцева А.В., 52
 Зайцева С.В., 66, 67, 101
 Зайченко Н.Л., 23
 Звягина А.И., 56, 74
 Зданович С.А., 67
 Зенькевич Э.И., 7, 31, 64, 65
 Зубенко А.Д., 32
 Зуев К.В., 63, 75
 И.В. Клименко, 69
 Иванов В.Б., 62
 Иванова О.С., 74
 Иванова С.С., 76
 Илатовский В.А., 82, 95
 Иорданский А.Л., 90
 Каверин Б.С., 72
 Калинина М.А., 56, 74
 Кармова Ф.М., 81
 Каткова М.А., 71, 72
 Кварталов В.Б., 77
 Кетков С.Ю., 72
 Клименко И.В., 81
 Климова М.А., 81
 Ключев А.Л., 107
 Клямер Д.Д., 78
 Кнюкшто В.Н., 65
 Койфман О.И., 25, 42, 49, 64, 66, 67,
 91
 Колмыков Р.П., 21, 23, 33
 Колодин А.Н., 34
 Колоколов Ф.А., 35
 Колядина Н.М., 77
 Коновалова Н.В., 36
 Костикова Г.В., 79
 Краснова О.Г., 79
 Кремлев К.В., 72
 Кручин С.О., 17, 38
 Кудрик Е.В., 66, 92, 97, 101
 Кузнецов О.Ю., 38
 Кузьмина Л.Г., 105
 Курочкин А.А., 106
 Кустов А.В., 17, 38, 83
 Лавыш А.В., 64
 Ларкина Е.А., 69
 Лебедева А.Ю., 39
 Лебедева В.С., 81
 Лобанов А.В., 6, 27, 62, 69, 81, 82, 90,
 94, 95, 104
 Ломова Т.Н., 68, 100
 Лоухина И.В., 88
 Луковская Е.В., 44, 48
 Любимцев А.В., 103
 Ляшенко М.С., 96
 Майзлиш В.Е., 84, 85
 Майорова Л.А., 49
 Макаров В.В., 17, 83
 Макаров С.В., 28, 46
 Максимовских А.И., 40
 Малясова А.С., 84, 85
 Мартынов А.Г., 51
 Маскевич С.А., 64
 Мельников М.Я., 82, 94
 Менгель Я.С., 86
 Мешков И.Н., 41, 53
 Миронов А.Ф., 69, 81, 94
 Можжухина Е.Г., 100
 Моисеева А.А., 44
 Моллаев М.Д., 104
 Морозик Ю.И., 98
 Морозова Н.И., 57
 Мотевич И.Г., 64
 Моторина Е.В., 68
 Муравьева М.С., 71
 Мурадова А.Г., 63, 75
 Нефедов С.Е., 18

Николаев А.А., 52
 Николаева Л.В., 87
 Никольская Е.Д., 104
 Новак Д.Н., 52
 Нючев А.В., 42, 43
 О.И. Койфман, 43
 Объедков А.М., 72
 Овченкова Е.Н., 68
 Овчинникова И.Г., 14, 89
 Ольхов А.А., 90
 Оскирко В.Ф., 64
 Островский С.С., 96
 Отвагин В.Ф., 42, 43
 Ощепков А.С., 32
 Пахова Е.В., 44
 Перевалов В.П., 63, 75
 Пескова Н.Н., 42
 Полеева Е.В., 34
 Половкова М.А., 53
 Поляков М.С., 45
 Попов А.А., 90
 Попов С.В., 56
 Потехина О.В., 84
 Пылина Я.И., 24
 Райтман О.А., 21, 23, 33, 114
 Расадкина Е.Н., 16
 Ревина А.А., 15
 Репина И.Н., 96
 Романенко Ю.В., 91
 Рубцова Н.А., 82, 95
 Румянцев Р.В., 71
 Русакова Н.В., 47
 Русинов Г.Л., 40
 Рыбкин Д.В., 92
 Рябова М.С., 85
 Садовская Н.Ю., 61
 Сальников Д.С., 28, 46
 Сафонова Е.А., 53
 Северин Е.С., 104
 Селектор С.Л., 10, 52, 87, 106
 Семенишин Н.Н., 47
 Симонова О.Р., 66, 101
 Синельщикова А.А., 30
 Скворцов И.А., 93
 Слитиков П.В., 16
 Смирнова П.Н., 85
 Соколов М.Е., 58, 59, 96
 Солина Е.В., 94, 95
 Соловьева А.Б., 50
 Сотникова Ю.А., 44
 Стариков А.С., 97
 Староверова О.В., 90
 Старухин А.С., 31, 65
 Старцева О.М., 17, 24, 88
 Степаниденко Е.А., 96
 Страшнов П.В., 77
 Стрекаль Н.Д., 64
 Стрелкова А.А., 91
 Стужин П. А., 9, 76
 Стужин П.А., 49, 93
 Ступак А.П., 7
 Сухих А.С., 99
 Сырбу С.А., 103
 Танская П.А., 27
 Татарчук В.В., 34
 Терентьев А.Г., 98
 Ткаченко С.В., 39
 Токарев С.Д., 44, 48
 Тумаков С.О., 46
 Тытик Д.Л., 15
 Тюбаева П.М., 90
 Тюляева Е.Ю., 100, 101
 Тюрин В.С., 102
 Тюрин Д.В., 97, 103
 Ударцева О.О., 82
 Фаустова М.Р., 104
 Федоров А.Ю., 42, 43
 Федоров Ю.В., 39
 Федорова О.А., 32, 33, 39, 44
 Федорова О.В., 14, 40, 89
 Фомина И.Г., 72
 фон Борцисковски К., 7, 31
 Хамдуш М., 76
 Харитоновна Н.В., 49
 Хелевина О.Г., 84, 85
 Хоссейни М.В., 41
 Худяева И.С., 17, 24
 Цивадзе А.Ю., 4, 30, 41, 51, 53, 75, 79,
 95, 105
 Чарушин В.Н., 40

Черникова Е.Ю., 39
Чернышев В.В., 74
Чуйко Г.Ю., 58, 59
Шадрин Д.М., 24
Шейнин В.Б., 64
Шерстнева Т.А., 57, 87
Шершнев И.В., 50
Шмальц Х.-Г., 43

Шокуров А.В., 10, 52, 87, 106
Шокурова Н.А., 105
Шульга А.А., 106
Щербина А.А., 19
Яббаров Н.Г., 104
Яблокова И., 76
Ягодин А.В., 51

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	22
Стендовые доклады.....	54
Алфавитный указатель.....	107

VI Международная конференция по физической химии краун-соединений,
порфиринов и фталоцианинов, 05– 09 сентября 2016 г., Туапсе., 114с.

Сборник тезисов докладов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии
наук, 2016

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Барышев Н.Н.