

**Российская Академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Кубанский Государственный Университет**



**V Международная конференция
по физической химии краун-соединений,
порфиринов и фталоцианинов,
посвященная 290-летию основания
Российской академии наук**

15 сентября–19 сентября 2014г.

ТУАПСЕ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
V Международной конференции по физической химии краун-
соединений, порфиринов и фталоцианинов,
посвященной 290-летию основания
Российской академии наук

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН **А.Ю. Цивадзе** (ИФХЭ РАН, Москва) - **председатель**
профессор **В.В. Арсланов** (ИФХЭ РАН, Москва) - **заместитель председателя**
д.х.н. **Ю.Г. Горбунова** (ИФХЭ РАН, Москва) - **заместитель председателя**
к.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)
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)
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)	Н.Г. Александрова (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Ф.А. Колоколов (КубГУ, Краснодар)	А.И. Звягина (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. М.Е. Соколов (КубГУ, Краснодар)	Е.В. Ермакова (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.А. Щербина (ИФХЭ РАН, Москва)	Е.А. Ососкова (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Р.Р. Хасбиуллин (ИФХЭ РАН, Москва)	Д.Н. Тюрин (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. А.Л. Ключев (ИФХЭ РАН, Москва)	
к.х.н. А.В. Шокуров (ИФХЭ РАН, Москва)	

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Цивадзе

*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.

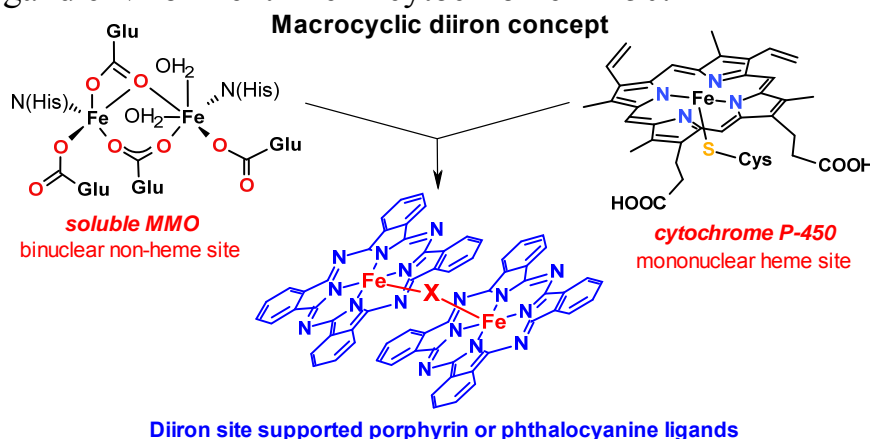
Рассмотрены инновационные проблемы на пути реализации результатов фундаментальных исследований.

NOVEL CONCEPT FOR BIO-INSPIRED MACROCYCLIC CATALYSTS: FROM FUNDAMENTALS TO EFFICIENT CATALYTIC APPLICATIONS

Alexander B. Sorokin

*Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon,
IRCELYON,
CNRS – Université Lyon 1, 2 av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France*

The ultimate objective in mimicking bio-oxidation is the creation of the practical chemical systems reproducing fascinating catalytic properties of enzymes. Cytochromes P-450 and methane monooxygenases (MMO) capable of oxidizing the strongest C-H bonds under ambient conditions represent especially exciting and challenging examples. To achieve this reactivity Nature utilizes mononuclear iron porphyrin sites in cytochromes P-450 and non-heme diiron construction in soluble MMO. In the search of powerful oxidizing catalysts we have recently proposed a novel concept: to use diiron catalytic site like in soluble methane monooxygenase but in macrocyclic ligand environment like in cytochrome P-450.¹



This binuclear construction exemplified by *N*-bridged diiron phthalocyanine and porphyrin complexes is very efficient in many reactions, e.g. in challenging oxidation of methane^{2,3} and oxidative defluorination of highly fluorinated aromatics.⁴ Other selected examples are the oxidation of benzene,⁵ alkylaromatic compounds, C-C bond formation⁷ and dehalogenation reactions.^{4,8} High-valent diiron oxo species responsible for the remarkable catalytic properties have been prepared at low temperatures and characterized by cryospray MS, UV-vis, EPR, Mössbauer, EXAFS and XANES techniques.^{2,6} Mechanistic aspects of unusual reactivity of diiron macrocyclic complexes will be discussed.

1. A.B. Sorokin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8152.
2. E.V. Kudrik et al., *Nature Chem.* **2012**, *4*, 1024.
3. A.B. Sorokin et al., *Chem. Commun.* **2008**, 2562; A.B. Sorokin et al., *Catal Today* **2010**, *157*, 149.
4. C. Colomban et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, doi: 10.1021/ja505437h.
5. E.V. Kudrik & A.B. Sorokin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7123.
6. P. Afanasiev et al., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 701.
7. L.X. Alvarez et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9298.
8. P. Afanasiev et al., *Dalton Trans.* **2009**, 9828.

СИНТЕЗ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ МАКРОЦИКЛА БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ И СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

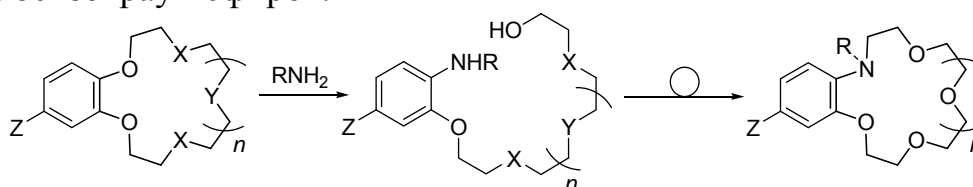
С.П. Громов¹, С.Н. Дмитриева¹, А.И. Ведерников¹, Е.Н. Ушаков^{1,2},
Л.Г. Кузьмина³

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

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка,
Московская область, пр-т акад. Семёнова, д. 1

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31

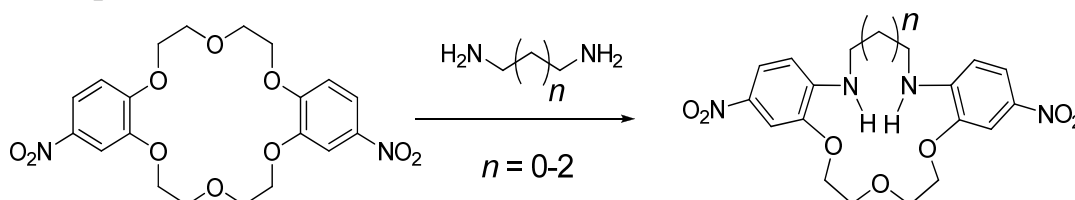
Нами открыта и развивается новая методология синтеза функциональных производных бензоазакраун-эфиров методом ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров.



$n = 0 - 3$; $Z = \text{CHO}, \text{NO}_2$; $X = Y = \text{O}, \text{S}$; $R = \text{H}, \text{Alkyl}$

Всесторонне исследованы пространственная структура и комплексообразующая способность как исходных бензокраун-эфиров, так и полученных из них бензоазакраун-эфиров и их структурных аналогов. Установлено, что способность производных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров образовывать комплексы с катионами металлов и аммония намного превышает такую способность производных *N*-фенилазакраун-эфиров, а в некоторых случаях и бензокраун-эфиров, с тем же размером макроцикла.

Предложен новый подход к синтезу неизвестных ранее динитродибензодиазакраун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла *cis*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов.



Синтезированы стирильные красители, содержащие фрагмент *N*-метилбензоазакраун-эфира. Детальное исследование методами электронной, ЯМР-спектроскопии и РСА показало высокую эффективность этих соединений в качестве оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов.*

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.

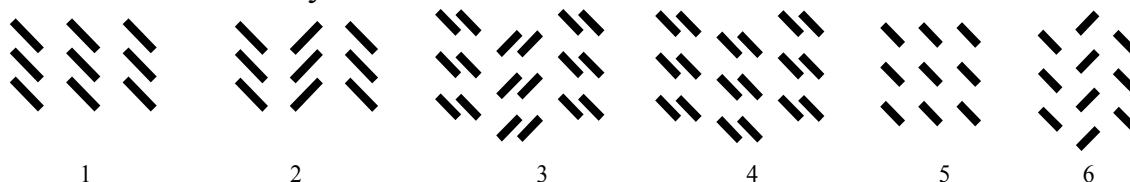
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ТОПОХИМИЧЕСКОГО [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ*

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

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва 119991, Ленинский просп. 31; e-mail:kuzmina@igic.ras.ru

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

Рассмотрены условия осуществления топохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) как процесса монокристалл-монокристалл. Для осуществления ФЦП необходима предорганизация пары структурных единиц. Она состоит в формировании димера с расстоянием d_1 между параллельно расположенными этиленовыми фрагментами структурных единиц, не превышающем 4.2 Å. Для плоских сопряженных молекул существует шесть возможных канонических упаковок:



Только 4 из них (1-4) благоприятны для существования «предорганизованных димеров». Стириловые красители (СК) $\text{Het}^+\text{-CH=CH-Ar X}^-$ ($\text{Het} = \text{N}$ -содержащий гетероцикл, X^- анион) кристаллизуются исключительно в стопочных упаковочных мотивах (1 и 2), а нейтральные стирилгетероциклы (СГ) Het-CH=CH- – в упаковочных мотивах 3-6, два из которых (5 и 6) несовместимы с ФЦП.

Общая проблема непредсказуемости кристаллических упаковок органических соединений в случае СК решается как следствие удачного целенаправленного выбора объектов исследования. Задача увеличения вероятности формирования упаковок 3 и 4 в СГЦ решается двумя подходами: (1) модификацией молекул, при которой расширяется область сопряжения, что увеличивает вероятность образования димерных пар, объединенных стэкинг-взаимодействиями; (2) протонированием молекул по атому азота, то есть превращением нейтральных молекул СГЦ в электронные аналоги СК.

Рассмотрены разные симметрические операции, формирующие предорганизованный димер и приводящие к разным изомерам циклобутана при осуществлении ФЦП.

Настоящее фундаментальное исследование нацелено как на получение миниатюрных переключающих устройств на базе монокристаллов и/или поликристаллических пленок, так и на более глубокое понимание механизмов фотохимических процессов в живой природе.

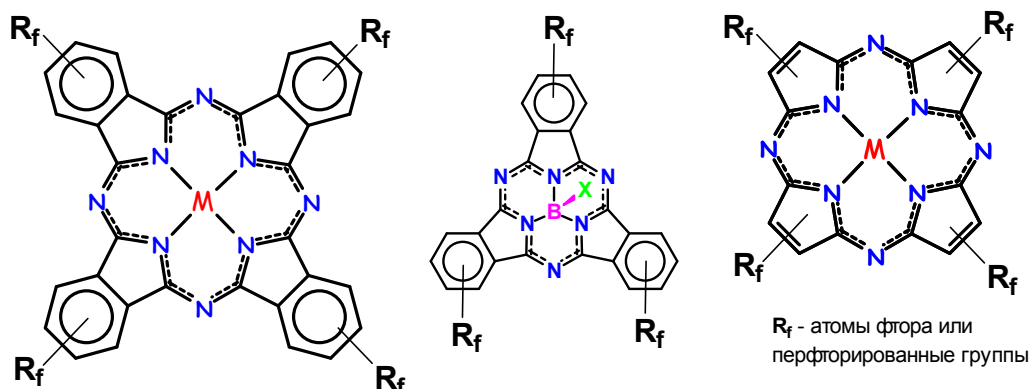
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00012), Королевского научного общества и Королевского химического общества Великобритании.

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ И ИХ АНАЛОГИ

П.А. Стужин

*Ивановский Государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, Иваново*

Фторирование гетероциклических соединений часто используется для получения материалов с повышенной термической и окислительной стабильностью и другими полезными физико-химическими свойствами, обеспечивающими широкий спектр практического использования в различных областях - от медицины до катализа, органической электроники [1]. В лекции обобщаются синтетические подходы к получению фторированных и перфторированных фталоцианинов, а также их аналогов – субфталоцианинов и порфиразинов [2,3]. Рассмотрено влияние введения атомов фтора и перфторированных заместителей на физико-химические свойства этих макроциклических соединений и их комплексов.



Автор благодарит за поддержку РФФИ (грант 13-03-0902a).

1. Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1&2. V. Nenajdenko (Ed.) Springer, 2014.
2. P.A. Stuzhin, Fluorinated Phthalocyanines and their Analogues. In Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1. (V. Nenajdenko, Ed.) Springer, 2014. (ISBN 978-3-319-04345-6).
3. P.A. Stuzhin, M.Yu. Goryachev, S.S. Ivanova, A. Nazarova, I. Pimkov, O.I. Koifman, J. Porphyrins Phthalocyanines 2013, 17, 905.

MULTIPORPHYRIN COMPLEXES AND NANOACOMPOSITES ON THEIR BASIS: SELF-ASSEMBLY PRINCIPLES, STRUCTURE, EXCITED STATES RELAXATION, APPLICATIONS

E.I. Zenkevich^a, V.B. Sheinin^b, O.I. Koifman^{b,c}, C. von Borczyskowski^d

^a*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*

^b*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Russia*
^c*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia*

^d*Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany*

The self-assembly is the fundamental phenomenon that generates structural organization on all scales and may include organic and both organic-inorganic counterparts. The designed self-organization process, the information necessary for the process to take place, and the algorithm that the process follows, must be stored in the components, and must operative via selective molecular interactions.

In this lecture, we are willing to present the latest advances being obtained within Belarus-Russian-German scientific cooperation devoted to the driven formation of self-assembled organic multicomponent complexes and organic-inorganic nanoassemblies of a given composition and structure as well as to the study of their photophysical/photochemical properties and possible applications. Three main types of multicomponent systems are of our interest: i) Following the bottom-up strategy of nature, we have succeeded to prepare a variety of highly organized and relatively rigid multicomponent tetrapyrrole assemblies (up to 8 macrocycles) with a driven composition and structure via a combination of the covalent linkage and non-covalent coordination interactions in solutions and polymeric films. ii) The same approach based on non-covalent coordination interactions has been successfully extended also to anchor porphyrin molecules on the surface of semiconductor CdSe/ZnS quantum dots (QDs) thus forming “QD-Porphyrin” nanoassemblies possessing quantum size effects. iii) Using a range of methods including ionic self-assembly, reprecipitation, and coordination polymerization we are able to form j-aggregates based on water-soluble charged porphyrin-tectons as well as self-assembled porphyrin nanotubes (PNT) on their basis with well-defined shapes and sizes. In addition, we have succeeded to fix PNT on nanoplasmonic structures (PS) presenting a disordered nanotextured silver surface in which surface plasmon resonance and/or localized plasmons can be excited under resonance conditions.

The study of self-organized systems is the subject of nanophotonics which plays a pivotal role in advancing nano/bio/info technology by creating new interfaces between multiple disciplines. The bottom-up construction of supramolecular nanodevices including organic/inorganic subunits offers a formidable challenge on the road towards modern nanotechnology.

Financial support by Grant of President of Russian Federation (MK-5844.2013.3), mutual RFFI-BFFI Grant (Φ14P- 032 /14-03-90018) Grant of BSPSR “Convergence 3.2.08” and is gratefully acknowledged.

КООРДИНАЦИОННАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ю.Г. Горбунова^{1,2}

1. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31
2. ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31
e-mail: yulia@igic.ras.ru

Сочетание быстро развивающихся подходов к синтезу органических лигандов и координационных соединений на их основе с современными методами исследования наноструктурированных материалов является привлекательной стратегией для создания новых высокоэффективных функциональных молекулярных устройств на основе высокоупорядоченных материалов. Порфирины и фталоцианины являются особо привлекательными объектами, по сравнению с другими классами соединений, так как обладают уникальными химическими и фотофизическими свойствами, интенсивным поглощением в УФ и видимой области спектра, высокой химической и термической стабильностью и широкими синтетическими возможностями их функционализации [1-2].

В докладе проводится анализ современных направлений исследований в области порфиринов и фталоцианинов: синтез и свойства, материалы и самосборка, биомедицинские приложения, катализ и процессы переноса энергии, молекулярное моделирование и спектроскопия. Особое внимание будет уделено разработке новых фотосенсибилизаторов для ФДТ и солнечной энергетике.

В докладе будут использованы материалы 8 международной конференции по химии порфиринов и фталоцианинов, проходившей в июне 2014 года в г. Стамбуле (Турция).

Автор выражает признательность Российскому научному фонду (грант № 14-03-01373) за финансовую поддержку.

1. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. *Macroheterocycles* 2012, 5, 191-202.
2. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Y. In: *Handbook of Porphyrin Science* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.), World Scientific Publishing, 2012, Vol. 24, pp. 271-388.

ENERGY AND ELECTRON TRANSFER IN SUPRAMOLECULAR COMPOUNDS

Gediminas Jonusauskas

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

Fluorescent sensors are greatly useful tools for cation sensing in biology, medicine, environment, chemical oceanography, etc. A fluorescent sensor usually consists of two parts: The first one ionophore for cation recognition and the second one - fluorophore as signalling unit. The ionophore usually is adapted for a selective recognition of specific cations with high binding constant. The fluorophore should have a high molar extinction coefficient, high fluorescence quantum yield and excitation wavelength in the visible part of spectrum.

When designing the fluorescence sensors, one can combine the ionophore and fluorophore in such way that the electronic systems of these two parts are not conjugated and the HOMO energy of ionophore is located higher than HOMO energy of fluorophore. Such a combination of electronic levels opens an excellent possibility for the creation of chemosensors characterized by extremely high sensitivity. Indeed, in the absence of cations, a fast photoinduced electron transfer (PET) can be observed between ionophore and fluorophore, thus an efficient fluorescence quenching is observed: fluorescence is OFF. When a cation is recognized, a possibility of lowering of HOMO of ionophore to the energies lower than HOMO of fluorophore can be exploited to switch the fluorescence ON.

Yet another possibility for ion sensing consists in exploiting of energy transfer between correctly chosen chromophores where one of them changes its electronic properties and in such way triggers the energy transfer on. Not only sensing property is used when energy transfer is present but also photocatalytic processes can be initiated, singlet oxygen generation can be obtained, excited state lifetime can be spectacularly increased, etc.

In this report, following the demonstration of used ultrafast spectroscopic experimental methods to study the PET and energy transfer in chemosensors, I will discuss about several types of ON/OFF fluorescence switching molecular systems containing aniline as the core fragment of ionophore and their usage for the selective and sensitive recognition of cations applied in environmental monitoring and molecular communication by photocontrolled ions. Also, I will present some examples of practical value exploiting energy transfer issued from our research.

Financial support from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2008-2013) ERC grant agreement n° [208702] and Région Aquitaine is gratefully acknowledged.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СВЕТА В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ СОПРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Л. Селектор¹, М.А. Щербина², А.В. Бакиров², С.Н. Чвалун², В.В. Арсланов¹

*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН
ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН*

Данное исследование направлено на разработку новых подходов к управлению агрегационной структурой и структурно зависимыми фотофизическими характеристиками организованных ультратонких пленок на основе дифильных π -сопряженных органических хромо- и флуорофоров. Показано, что изменение катионного состава субфазы может непосредственно влиять на тип и степень агрегации молекул в монослоях краун-замещенных гемицианиновых красителей. Впервые выявлен механизм обратимого образования эксимеров при циклическом сжатии-расширении монослоев, сформированных на катион-содержащих субфазах. Согласно данным *in-situ* электронной спектроскопии и результатам измерений, проведенных методом рентгеновской рефлектометрии, на поверхности деионизированной воды вследствие электростатических взаимодействий молекулы красителя при сжатии собираются в устойчивые протяженные агрегаты с ориентацией хромофорных групп «голова к хвосту». Такая структура обуславливает относительно равномерное распределение электронной плотности по толщине монослоя с длинным монотонно нисходящим участком. Присутствие ионов бария в субфазе приводит к сонаправленной ориентации соседних молекул по типу «голова к голове» за счет образования на начальной стадии формирования монослоя сэндвичевых комплексов (1 катион между двумя краун-эфирными группами). Структура получаемой в таких условиях пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) проявляется в четком распределении электронной плотности по её толщине: зависимость имеет два максимума, положения которых соответствуют расположению краун-эфирных групп и противоионов хромофора (ClO_4^-). Такая упаковка и отвечает за формирование эксимеров при фото-возбуждении.

Возможность управлять переносом энергии возбуждения от фото-донора к фото-акцептору в смешанных монослоях и многослойных ПЛБ донорно-акцепторной пары флуорофоров на основе нафталимида обсуждается в рамках представлений теории Фёрстера. Впервые выявлен экстремальный характер зависимости эффективности безызлучательного переноса энергии от расстояния между донорным и акцепторным монослоями. Экспериментально установлено, что оптимальная эффективность переноса энергии в исследуемой системе достигается в том случае, когда эти монослои разделены инертным слоем стеариновой кислоты толщиной около 7 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-12473-офи-м2), Программы П8(5) Президиума РАН, гранта МК-2766.2014.3

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ И ФОТОХИМИЯ ТЕТРАПИРРОЛОВ

А.В. Лобанов

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

Надмолекулярная химия тетрапирролов (ТР) рассматривает свойства этих соединений в зависимости от взаимодействия пигмент-пигмент и пигмент-носитель. Комплексы ТР с d^0 - и d^{10} -элементами II, III и IV групп обладают редкими долгоживущими (0.1-2 мс) триплетными возбужденными состояниями и, в случае фталоцианинов и хлоринов, поглощением в области прозрачности биотканей. Молекулярным дизайном макрогетероцикла ТР возможно достичь лишь длинноволнового сдвига полосы поглощения, тогда как агрегация ТР, приводящая к формированию ими наноразмерных надмолекулярных структур, существенно влияет на тип фотохимической активности ТР: фотосенсибилизирующей (перенос энергии), фотокаталитической (перенос электрона) или люминесцентной. Управлять агрегацией ТР возможно путем включения их в различные супрамолекулярные и наноразмерные системы.

В комплексах с биосовместимыми носителями Н-агрегаты ТР проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O_2 с образованием АФК, но триплет-триплетный перенос энергии и флуоресценция невозможны. Мономеры и J-агрегаты ТР флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием 1O_2 ; конкурирующий перенос электрона в этом случае практически подавлен. J-Агрегаты по фотохимическим свойствам превосходят мономеры ТР. Для J-агрегатов фталоцианинов подобраны носители, тушащие триплетные состояния, но не влияющие на флуоресценцию. Рассмотрены традиционные и новые приложения фотоактивности и люминесцентных свойств ТР и надмолекулярных структур на их основе.

Комплексы ТР с d^{1-9} -металлами при агрегации существенно меняют каталитическую активность в образовании АФК и соответствующие биомедицинские свойства. В случае ТР с f -металлами переход от мономолекулярной формы к сэндвичевым комплексам приводит к появлению новых свойств, прежде всего, способности к обратимым редокс-переходам. Рассмотрены возможности разработки такого рода сенсорных редокс-систем для определения био- и нанообъектов в растворах.

Выражаем благодарность Совету по грантам Президента РФ, РФФИ (проект №), Президиуму РАН и МНТЦ за финансовую поддержку.

SUBSTRATE-MEDIATED SELF-ASSEMBLY OF PLANAR SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

Maria A. Kalinina

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*
kalinina@phyche.ac.ru

Generating 2D-ordered patterns on planar substrates is vitally important for modern nanoscience and technology fabricating functional micro- and nanostructures. Among other convenient strategies, the self-assembly at the air-water interface which represents 2D confined scaffold for lateral ordering of various planar architectures remains an intensely interesting area of research.

Herein, we discuss a novel strategy of self-assembly of organic and hybrid 2D materials which exploits the metastable nature of Langmuir monolayers. The underlying principle of such self-assembly is a substrate-induced spontaneous condensation of a metastable monolayer contacting solid surface, when the substrate-surfactant interactions are attractive. The so-called LB-patterning has been realized in monolayers of DPPC and its mixtures with other lipids or dyes with lower melting points; a wide variety of applications such as the nanostructured coverages with periodically varied hydrophobicity, templates to assemble molecules, nanoparticles and cells, and the patterns guiding lithographic surface etching has been suggested for the 2D LB patterns. We demonstrated the formation of linear 2D-3D patterns via substrate-induced collapse of mixed monolayers of fatty amphiphiles. The same principle can be used to form planar assemblies of non-amphiphilic compounds such as double-decker complexes of phtalocyanines in face-on orientation, which is otherwise unachievable in the compressed monolayers due to tendency of these compounds to aggregate into edge-on stacks. Such assemblies can be further integrated with gold nanoparticles (AuNPs) to produce the resonance-enhanced optical response due to the resonant coupling of absorbance of visible light in organic material in hot spots occurred between nanoparticles.

We also extended the concept of substrate-induced condensation a step further to generate 2D nanoparticle networks as well as other arrested colloidal structures of various morphologies over large areas. In this method, the planar assemblies of nanoparticles are formed via cooperative process of colloid-induced “cooling” of the mixed monolayer of fatty surfactants followed by a formation of colloidal gel-like structures on a surface of hydrosol.

In summary, substrate-mediated self-assembly offers a new route for to generate 2D structures from various starting materials and it provides an opportunity for a deeper insight of the interfacial phenomena related to the metastability of the ultrathin films at the air/water interface.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И АНТРАЦЕНА

Н.Х. Ибраев, А.К. Аймуханов, А.К. Зейниденов

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

Исследованы вольтамперные и спектральные характеристики гетероперехода слоистой структуры ITO/PDOT/CuPc/антрацен/Al на основе полимерного полупроводника полиэтилендиокситиофена (PDOT) и органических молекул фталоцианина меди (CuPc) и антрацена. Пленки проводящего полимера PDOT наносили на стеклянные подложки с прозрачным проводящим покрытием ITO (ITO – indium tin oxide, сопротивление $R_{ITO} = 60$ Ом/см). Пленки CuPc и антрацена были получены методом вакуумного напыления при остаточном давлении не превышающим 10^{-5} Па. Общая толщина сформированных пленок находилась в пределах 80-100 нм. Толщина пленок выбрана таким образом, чтобы обеспечить максимальную генерацию и разделение носителей заряда.

На поверхность слоистой структуры методом вакуумного напыления наносилась тонкая пленка алюминия толщиной 0,2 мкм. Выбор алюминия и ITO в качестве контактных слоев к гетероструктуре обусловлен тем, что при этом образуются наилучшие омические контакты с пленками и наилучшим значением работы выхода электрона для используемых в работе гетероструктур. Вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектральную зависимость фоточувствительности измеряли при освещении гетероструктуры со стороны ITO излучением галогеновой лампы в диапазоне длин волн 350-750 нм мощностью 50 мВт/см². Спектр фотовольтаической чувствительности имеет широкую бесструктурную полосу, простирающуюся от 450 нм до 780 нм. Максимум спектра фотовольтаической чувствительности гетероструктуры приходится на 590 нм и совпадает с максимумом спектра поглощения пленки CuPc. Данные спектра фотовольтаической чувствительности гетероструктуры показывают, что при поглощении света слоем CuPc электрон переходит на НСМО молекулы CuPc. Затем происходит отбор этого электрона антраценом, что приводит к образованию связанной электрон-дырочной пары. Полимерный слой PDOT в данном случае является транспортно-дырочным материалом, обладающий хорошими электропроводящими свойствами. Пройдя через полимерный слой электрон локализуется на ITO.

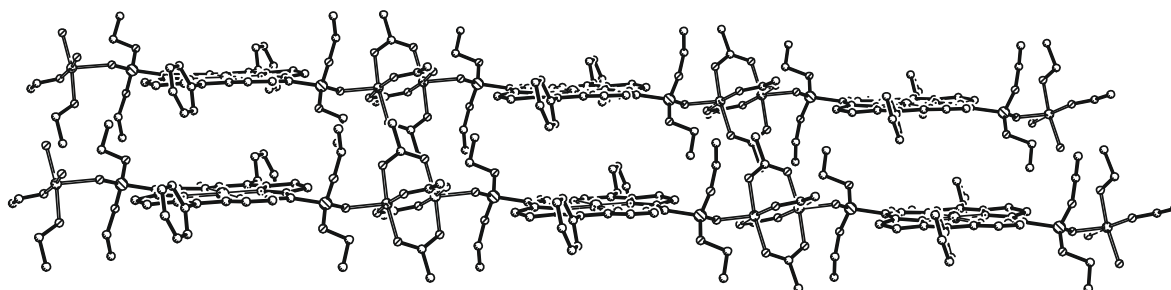
Вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктуры определяли при освещении образца со стороны ITO ($P = 50$ мВт/см²). По полученным значениям напряжения холостого хода гетероструктуры ($U_{xx} = 14,4$ мВ) тока короткого замыкания ($I_{кз} = 16$ мкА/см²) фактора заполнения ($FF = 0,9$) было определено значение КПД гетероструктуры, которое составило 0,6%.

1-D ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ

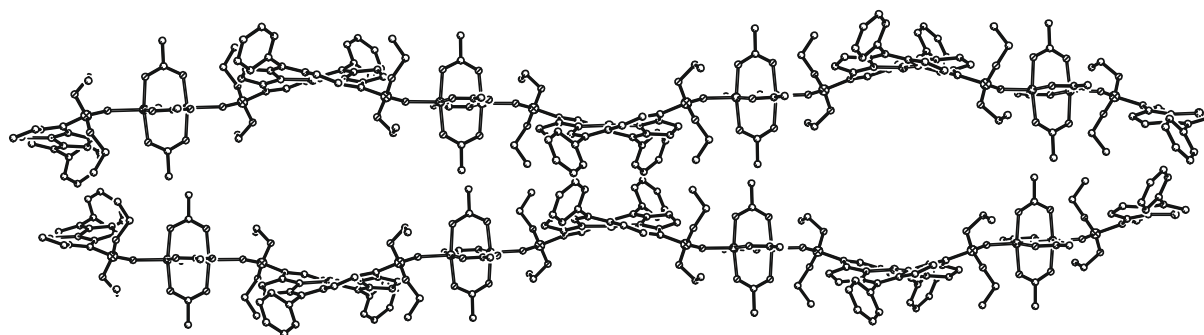
С.Е. Нефедов

*Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект д.31, snef@igic.ras.ru*

На основании данных рентгеноструктурного анализа рассмотрены особенности строения полядерных комплексов и полимеров, формирующихся при использовании фенантролинов, порфиринов меди(II), палладия(II), никеля(II), содержащих бис-фосфорильные заместители $O=P(OEt)_2$ и биядерных карбоксилатов меди $Cu_2(\mu-OOCR)_4L_2$ ($R=Me, Bu^t, C_5H_4Mn(CO)_3$), имеющих в аксиальных позициях лабильные донорные молекулы ($L=MeCN, THF$).



a)



b)

Фрагменты упаковок комплексов с металлоостовами Pd-Cu₂(a) и Ni-Cu₂(b) в кристалле

Исследования выполнены совместно с ИФХиЭ, Москва (лаб. академика А.Ю.Цивадзе) и Université de Bourgogne, Dijon, France (prof. R. Guillard) в рамках совместной лаборатории LAMREM.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ, (Si / SiO₂) - СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.А. Ревина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН),
119071 г. Москва, Ленинский пр.31, корп.4.*

При создании функциональных нанокомпозитов с каталитическими свойствами, светочувствительных материалов для преобразования световой энергии за счет модифицирования наночастицами металлов и активными добавками, возникает необходимость предварительной оценки характера взаимодействия отдельных компонент и их влияния на функциональную активность. Результаты исследования оптических свойств природных пигментов флавоноидов, вольтамперных характеристик полимерных слоев на их основе и в присутствии НЧ Ag, показали, что физико-химические методы являются перспективными для оценки эффективности введения различных добавок на поглощение и преобразование световой энергии в электрическую. Модифицирование искусственных опаловых матриц наночастицами Ag, полученных в обратных мицеллах, привело к увеличению коэффициента комбинационного рассеяния опалов в 10^3 раз.

В докладе будут представлены результаты исследования оптических свойств растворов, содержащих НЧ SiO₂ из геотермальных источников, НЧ Ag и некоторых пигментов, люминофоров, потенциальных сенсibilизаторов для увеличения фоточувствительности композитных слоев.

Используя метод UV-VIS спектрофотометрии, исследовано влияние наночастиц металлов на спектры оптического поглощения водных растворов SiO₂ и их концентратов. Показано, что при низких концентрациях НЧ SiO₂ водные растворы имеют характерное оптическое поглощение в ближней УФ - области спектра. В концентрированных растворах регистрируется полоса поглощения от УФ до ~ 500-600 нм, интенсивность её увеличивается с ростом концентрации кремнезема. На основании анализа изменений спектров поглощения растворов НЧ SiO₂ при введении НЧ Ag, имеющих характерную полосу плазмонного резонанса с $\lambda_{\text{макс}} \sim 420$ нм, было установлено, что при низком содержании НЧ Ag увеличивается только интенсивность полосы поглощения НЧ SiO₂ в результате обменного взаимодействия с электронами НЧ Ag.

С целью получения дополнительной информации о влиянии природы вводимых соединений на поглощение и конверсию световой энергии композитными материалами было проведено исследование люминесцентных свойств НЧ кремнезема и НЧ металлов в присутствии некоторых активных пигментов и их влияния на фото-вольтаические характеристики композитных светочувствительных слоев.

ПОРФИРИНОИДЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ¹

Д.Б. Березин

Научно-исследовательский институт макрогетероциклов
Ивановского государственного химико-технологического университета,
Иваново-153000, Шереметевский пр-т, 7; E-mail: berezin@isuct.ru

Структура, свойства и возможности практического применения тетрапиррольных ароматических макрогетероциклов порфиринов (H_2P) являются в значительной степени изученными, о чем свидетельствуют написанные к настоящему времени десятки томов обзорного характера. Поэтому основное внимание ученых направлено в последние годы на установление зависимостей *строение - свойство* так называемых аналогов H_2P (или порфириноидов, H_nPnd), отличающихся от собственно H_2P структурной модификацией макроциклического скелета (не функциональных заместителей на периферии молекулы!) или строением координационного центра лиганда N_4H_2 .

Главными элементами такой модификации, приводящей к основным классам циклических аналогов H_2P , является *изомеризация* макроцикла, например, путем инверсии пиррольных циклов (*инвертированные H_nPnd*) или изменения в чередовании *мезо*-метиновых мостиков (*порфицены и др.*), а также *сжатие* или, наоборот, *расширение π -системы* макроцикла за счет удаления из ее контура (или включения в него), обычно, пиррольных фрагментов (*сапфирины, пентафирины и др.*) или *мезо*-мостиков (*корролы*), *замена* одних *ароматических фрагментов* (например, пиррольных) на другие (бензол, пиридин, азулен), *введение* в координационный центр лиганда *гетероатомов или объемистых заместителей* с образованием *гетероатом- или N-замещенных аналогов H_2P* .

Результатом структурной модификация макроцикла и его π -системы является поляризация молекулы зачастую сопровождающаяся ростом числа ее реакционных центров и общим повышением реакционной способности. Молекулы отдельных типов порфириноидов и их металлокомплексы могут характеризоваться активизацией поляризационного *пуш-пул*-эффекта заместителей, возникновением явления *неинноцентности* лигандов в комплексах и, как следствие, стабилизацией необычных степеней окисления металлов, для многих из H_nPnd характерны слабые химические взаимодействия - повышенная *химическая активность NH-связей* с образованием N-ассоциатов с электронодонорами, *агостические взаимодействия* и *металлоорганические связи* с *d*-металлами в координационном центре порфириноидов.

Совокупность изменений в свойствах H_nPnd делает их перспективными кандидатами для использования в технике, химической технологии и медицине.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03- 00557-а).

«ПЕРОКСИДНЫЙ» МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА И СУРЬМЫ

П.В. Приходченко

*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
Москва, Россия, prikhman@gmail.com*

Разработан новый метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, который основан на использовании водно-пероксидных растворов пероксостаннатов и пероксоантимонатов в качестве прекурсоров и позволяет получать тонкие пленки соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии [1].

«Пероксидный» метод является дешевым и эффективным способом синтеза новых функциональных материалов. Например, из пероксидсодержащих прекурсоров нами получены композиты на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена, которые являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [2-6] и показывают более высокие значения удельной электрохимической емкости и эффективности цикла, а также обладают улучшенными скоростными характеристиками по сравнению с отдельными компонентами композиционного материала [3-6]. При этом хорошие показатели для анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III) получены не только в составе литий-ионных, но и натрий-ионных аккумуляторов [5, 6]. Исследование изменения анодной (обратимой) емкости анода на основе полученного материала «восстановленный оксида графена-сульфид сурьмы» в ходе циклирования в натрий-ионном аккумуляторе показало, что данный материал обладает высокой удельной емкостью (до 730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) и хорошей стабильностью при циклировании (коэффициент обратимости емкости более 95% после первых 50 циклов). Скоростные характеристики материала являются лучшими среди всех известных в настоящее время показателей для анодов в натрий-ионных аккумуляторах: при увеличении тока разряда в 60 раз (3000 мА/г) значение разрядной емкости материала составляет более 70% доступной при низких скоростях разряда (50 мА/г) [5].

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Inorg. Chem.*, 2010, **49** (20), 9110–9112.

2. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Carbon*, 2012, **50**, 5463-5471.

3. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, V.M. Novotortsev, J.X. Zhu, D. Yang, Q.Y. Yan, H.H. Hng, Y.Y. Tay., Z. Tsakadze, O. Lev. *Nanotechnol.*, 2012, **23**, 485601 (9pp).

4. P.V. Prikhodchenko, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, O. Lev, Y.Y. Tay, S.K. Batabyal, D.Y.W. Yu. *Chem. Mater.*, 2012, **24**, (24), 4750–4757.

5. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. *Nature Commun.*, (2013), **4**, 2922.

6. P.V. Prikhodchenko, D.Y.W. Yu, S.K. Batabyal, V. Uvarov, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, O. Lev. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8431-8437.

**УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) И ИНДИЯ(III) С МЕЗО-ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ПОРФИРИНАМИ

Ю.Ю. Енакиева^a, М.В. Волостных^a, Ю.Г. Горбунова^{a,b}, С.Е. Нефедов^b,
А.Г. Бессмертных-Лемён^c, К. Штерн^c, А.Ю. Цивадзе^{a,b}, Р. Гиляр^c

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

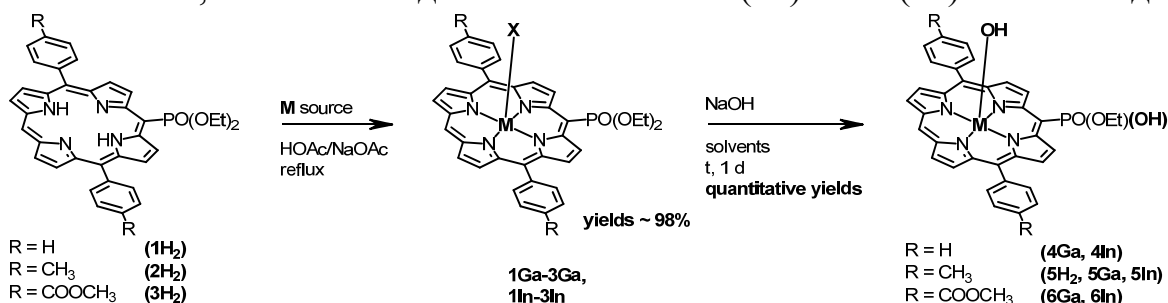
^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия

^cUniversité de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260),
9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Порфирин-фосфоновые кислоты и их моноэфиры представляют большой интерес в качестве активных компонентов гибридных материалов для фотовольтаики, медицины, катализа и т.д. Ранее нами были разработаны эффективные методы синтеза комплексов металлов(II) с β - и мезо-диалкоксифосфорилпорфиринами, а также исследованы особенности самоорганизации данных соединений в растворах и твердом виде [1].

В данной работе изучены подходы к получению комплексов галлия(III) и индия(III) с мезо-моно-фосфорил- и фосфонат-замещенными порфиринами.

Показано, что взаимодействие солей Ga(III) и In(III) со свободными



порфиринами **1H₂-3H₂** в кипящей уксусной кислоте в присутствии NaOAc в течение 20 мин приводит к образованию соответствующих комплексов **1Ga-3Ga** и **1In-3In** с высокими выходами. Реакцией данных комплексов с избытком NaOH в смеси H₂O/THF/MeOH получены соответствующие моноэфиры порфирин-фосфоновых кислот **4Ga-6Ga**, **4In-6In**. Структуры комплексов **2In**, **3In**, **5Ga** установлены с помощью метода РСА.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Российско-французской совместной лаборатории "LAMREM" и при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-93110), CNRS и РАН.

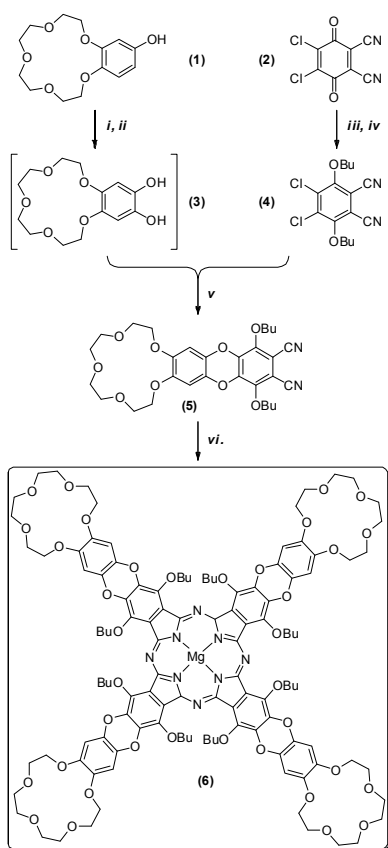
[1] Enakieva Yu.Yu. et al. Org. Lett., 2009, 11, 3842-3845; Kadish K.M. et al. J. Electroanal. Chem., 2011, 656, 61-71; Vinogradova E.V. et al. Chem. Eur. J., 2012, 18, 15092-15104; Sinelshchikova A.A. et al. Inorg. Chem., 2013, 52, 999-1008; Fang Y. et al. J. Porph. Phthal., 2013, 17, 1035-1045.

СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ ДИАПАЗОНОМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ И БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

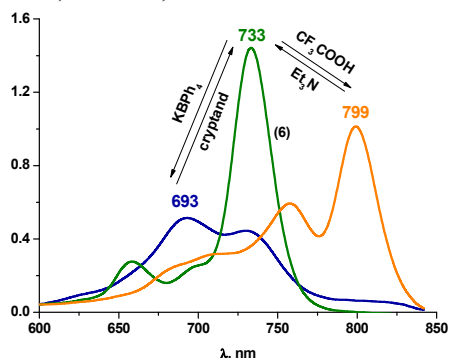
А.Г. Мартынов¹, Е.А. Сафонова¹, С.Е. Нефедов², Ю.Г. Горбунова^{1,2},
А.Ю. Цивадзе^{1,2}

1. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, стр. 4,
Martynov.Alexandre@gmail.com.

2. ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, yulia@igic.ras.ru.



i. Соль Фреми, KH_2PO_4 , H_2O , MeOH (57%). *ii.* H_2 , Pd/C , DMF (без выделения). *iii.* NaHSO_3 , вода/толуол (97%). *iv.* BuBr , KI , K_2CO_3 , DMF (62%). *v.* K_2CO_3 , DMF (46%). *vi.* $\text{Mg}(\text{OAc})_2$, DBU , $i\text{-AmOH}$, 38%.



С целью получения фото-сенсбилизаторов с поглощением в ближней ИК-области нами был синтезирован новый фталоцианин (6), содержащий электронно-донорные фрагменты 15-краун-5-оксантрена, а также BuO -группы в периферийных положениях фталоцианина.

Для этого, исходя из описанного в литературе 15-краун-5-фенола (1) и коммерчески доступного DDQ (2) была предложена и реализована пятистадийная схема синтеза фталонитрила (5), структура которого была установлена методом РСА. Взаимодействием нитрила (5) с $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ в присутствии DBU был получен растворимый комплекс (6) с выходом 38%. Его структура определена методом РСА. В отличие малорастворимых тетра-(15-краун-5-оксантрено)-фталоцианинов, не содержащих BuO -групп, комплекс (6) обладает высокой растворимостью и поглощением в ближней ИК-области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Q}}$ 733 нм).

Показано, что максимум поглощения комплекса (6) можно обратимо изменять в области спектра шириной более 100 нм как за счет изменения рН раствора, так и за счет введения катионов щелочных металлов, индуцирующих формирование кофациальных димеров.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31639-мол-а и МК-1606.2013.3.

ВЫСОКОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНАТОВ И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЖЕЛЕЗА: ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Е.В. Кудрик^а, А.Б. Сорокин^б, П. Афанасьев^б

^аФГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000 г. Иваново, Шереметевский пр-т. 7.

^бIRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, UMR5256 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex

В докладе рассмотрены методы получения высоковалентных оксо комплексов железа с порфириновыми и фталоцианиновыми лигандами с использованием в качестве доноров кислорода надкислот и пероксида водорода. Показано, что указанные комплексы удобнее всего генерировать с использованием *мета*-хлорпербензойной кислоты. Установлено, что указанные соединения достаточно устойчивы для изучения как спектральными, так и кинетическими методами при температурах ниже -40°C . С помощью низкотемпературной УФ спектроскопии изучена реакционная способность данных соединений в реакциях окисления органических соединений и установлено, что нитриходимерные соединения обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с мономерными. На основании полученных данных (кинетика, кинетические изотопные эффекты, состав продуктов реакций) сделан вывод о механизме реакций окисления. Полученные активные интермедиаты исследованы с привлечением широкого круга физико-химических методов, таких как масс-спектрометрия, рентгеновская и рентгенофлюоресцентная, УФ, ЭПР спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00563-а)

ФОТОАКТИВНЫЕ ДИПОРФИРИНОВЫЕ СИСТЕМЫ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.В. Коновалова,^а В.З. Пашенко,^б А.Л. Багдашкин,^в В.В. Горохов,^б
В.И. Южаков^в

^а*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86*

^б*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Биологический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы*

^в*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы*

Порфирины и их комплексы с металлами обладают рядом уникальных фотофизических свойств, что позволяет рассматривать их в качестве ключевых структурных компонентов при создании модельных биомиметических систем и материалов. Так, производные порфиринов характеризуются интенсивным поглощением света в ближней УФ- и видимой областях спектра, которое можно варьировать путем введения периферийных заместителей и атома металла в тетрапиррольное макрокольцо. Расширенная конъюгированная π -электронная система порфиринов делает их эффективными донорами электрона в основном и возбужденном энергетических состояниях. Кроме того, синглетные и триплетные возбужденные состояния порфиринов имеют достаточно долгие времена жизни, что обеспечивает высокую вероятность протекания процессов переноса энергии и/или электрона к акцепторным компонентам при включении их в состав искусственных энергопреобразующих систем. Высокие квантовые выходы и регулирование направления переноса энергии и/или электрона в таких системах могут быть достигнуты путем изменения и «настройки» электронных характеристик составляющих их порфиринов.

Нами получены несимметричные порфириновые димеры, в которых тетрапиррольные макроциклы (производные тетрафенилпорфирина, дейтеропорфирин IX) различаются природой и расположением заместителей и, следовательно, спектральными характеристиками. Это позволяет селективно возбуждать один из порфириновых компонентов в составе гетеродимеров и обеспечивает разницу в энергиях возбужденных состояний, необходимую для переноса энергии и/или электрона после облучения. Кроме того, комбинация таких порфиринов в одной молекулярной системе дает возможность расширить область и увеличить интенсивность поглощения солнечного света, что важно для потенциального применения полученных порфириновых димеров для сенсбилизации наноструктурированных полупроводниковых солнечных элементов. Изучены фотофизические свойства гетеродимеров, определены квантовые выходы и времена жизни флуоресценции. Оценены константы скорости и эффективность внутримолекулярного переноса энергии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ И ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЙ ГРАНИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА БИСЛОЙНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ

В.С. Соколов

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., дом 31, стр. 4,
Москва, 119071*

Исследования фотосенсибилизаторов, используемых в фотодинамической терапии раковых заболеваний, проводились *in vitro* на бислойной липидной мембране (БЛМ), которая может служить моделью клеточной мембраны. С помощью оригинального метода измерения разности граничных потенциалов БЛМ были изучены адсорбция фотосенсибилизаторов на БЛМ, а также их эффективность в генерации синглетного кислорода. Исследовались различные производные фталоцианина, различающиеся как природой атома металла в центре молекулы, так и количеством сульфогрупп в боковых цепях. Показано, что их эффективность как фотосенсибилизаторов коррелирует с их способностью адсорбироваться на БЛМ. Для моделирования фотодинамических реакций в мембрану вводили молекулы соединений – мишеней, окисление которых регистрировалось по изменению скачка потенциала на границе мембраны с водой. Такими мишенями были ненасыщенные фосфолипиды, либо флавоноиды- производные флоретина, либо стироловые красители ANEPPS или RH-421. Сравнение скоростей окисления мишеней на противоположных сторонах мембраны позволило оценить проницаемость бислойной липидной мембраны для синглетного кислорода. Показано, что и стироловые красители, и фталоцианины в больших концентрациях могут быть тушителями синглетного кислорода. Эффективность фталоцианинов и как фотосенсибилизаторов, и как тушителей синглетного кислорода возрастала с уменьшением числа сульфогрупп в структуре молекулы.

Поддержано проектом Российского научного фонда № 14-13-01373.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ДВУХПАЛУБНОГО КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ

А.В. Шокуров^a, С.Л. Селектор^a, А.В. Зайцева^a, Ю.Н. Малахова^b,
В.В. Арсланов^a, Ю.Г. Горбунова^a, А.Ю. Цивадзе^a.

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

^b *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
e-mail: cotique@gmail.com*

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов привлекают внимание исследователей благодаря особым физико-химическим и электрохимическим свойствам, а также способности к сборке супрамолекулярных колончатых структур. Однако до настоящего времени подобные структуры в 2D системах практически не были изучены. Поэтому основной задачей данной работы являлось исследование процессов структурообразования в монослоях Ленгмюра, а также разработка подходов к управлению структурой получаемых ультратонких пленок.

С помощью микроскопии угла Брюстера (МУБ) показано, что после нанесения на поверхность деионизированной воды и испарения растворителя расширенный монослой бис-фталоцианината церия уже частично организован в крупные гексагональные домены. Повышение поверхностного давления приводит к постепенному сближению и слиянию структурированных зон с образованием при давлении около 20 мН/м плотного монослоя, содержащего протяженные цепочечные структуры и домены неправильной формы. При сжатии монослоя до высокого (30-35 мН/м) давления все эти структуры объединяются с образованием плотной малодефектной пленки на поверхности воды. На изображениях, полученных методом АСМ для пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на подложках из слюды, видно, что в результате переноса такого монослоя формируется довольно однородная пленка, состоящая из плотно упакованных колончатых агрегатов фталоцианината и отдельных дефектов, которые обусловлены частичным коллапсом монослоя и образованием кристаллоподобных кластеров гексагональной формы на поверхности пленки.

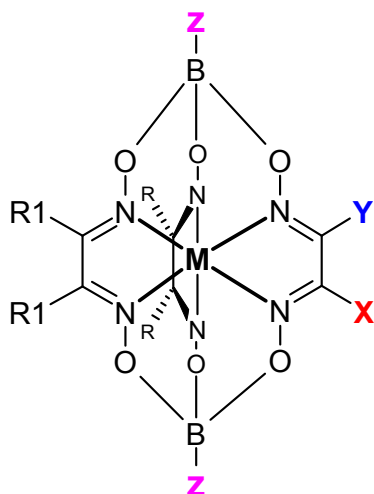
Структура монослоя комплекса (МУБ), разбавленного стеариновой кислотой, после испарения растворителя также характеризуется наличием доменов правильной гексагональной формы, однако его латеральное сжатие приводит к формированию однородной структуры уже при небольшом поверхностном давлении (около 1 мН/м). АСМ изображение ПЛБ, перенесенной из такого монослоя, указывает на образование в пленке плотно упакованных упорядоченных ячеистых структур, представляющих собой сетку из связок колончатых агрегатов фталоцианината.

TRIS-DIOXIMATE CLATHROCHELATES AS A PLATFORM FOR DESIGN OF MULTIFUNCTIONAL MOLECULES

A.B. Burdukov

*Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS
630090 Novosibirsk, Lavrentiev Av, Russia. 3; lsc@niic.nsc.ru*

Boron-capped tris-dioximate transition metal clathrochelates are a specific class of cage complexes combining high chemical stability and mechanical rigidity of the molecule with the ability of introduction of functional substituents at the apical and rib positions. This allows fine tuning of their physical chemical properties, such as optical spectra, metal/ligand-centered electrochemical transformations, hydrophobic/hydrophilic affinity, coordination ability, etc.



M = Fe(II), Ru(II), Co(I), Co(II),
Co(III)

Z = apical functional group

X, Y = rib functional groups

The lecture will outline the current state of the field with the special accent on rib modification of boron-capped tris-dioximate iron(II) clathrochelates with employment of nucleophilic, electrophilic and free-radical reactions.

This work was partly supported by RFBR grant 13-03-00702.

ДИТОПНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛ-1Н-ИМИДАЗО-[4,5-b]-ПОРФИРИНОВ

И.А. Абдулаева, К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

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

Расширение π -системы полиароматических порфириновых лигандов является одним из методов изменения их электронного строения и, как следствие, физико-химических характеристик получаемых соединений. 2,3-диоксохлорины являются удобными предшественниками гетероцикл-аннелированных порфиринов и к настоящему времени используются преимущественно для получения хиноксалинопорфиринов,^[1] а также описаны примеры получения незамещенных имидазопорфиринов.^[2] В данной работе мы разработали метод получения 2-замещенных 1Н-имидазо-[4,5-b]-порфиринов, содержащих дополнительные координационные центры (Рис. 1).

2,3-диоксохлорины были получены исходя из порфиринов по модифицированным литературным методикам, что позволило оптимизировать протекание стадий нитрования и окисления. Дальнейшая конденсация полученных диоксохлоринов с набором ароматических альдегидов в условиях кислотного катализа привела к образованию 2-замещенных имидазопорфиринов. Проведение этой стадии потребовало варьирования соотношения реагентов, времени и температуры реакции, природы кислотного катализатора и позволило получить целевые соединения с выходами до 86%.

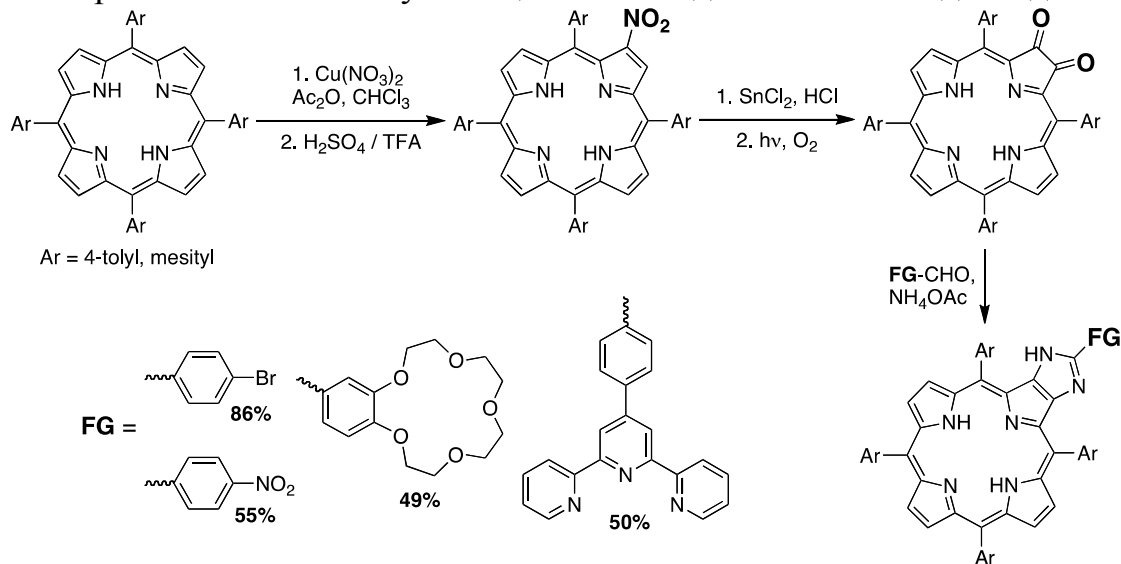


Рис. 1. Схема синтеза функционализированных имидазопорфиринов.

1. Ou Z., Khoury T., Fang Y., et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 2474–2483.
2. Lo M., Lefebvre J.-F., Leclercq D., et al. *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3110–3113.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-272.2014.3).

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ

¹Е.Е. Бояков, Д.А. Чекмарь, ¹А.В. Шокуров, С.А. Бусев, А.А. Ревина

*Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук, Москва (119991, Ленинский просп., 31)
E-mail: zhenya88_06@inbox.ru, alex_revina@mail.ru,*

С каждым годом во всем мире ученые стараются увеличивать удельный вес возобновляемых источников энергии в топливно-энергетическом комплексе. Несмотря на огромные усилия и определенные достижения, эффективность солнечной энергетики, наиболее безопасного и экологически чистого возобновляемого источника энергии, остается довольно низкой. По этой причине, в плане повышения эффективности солнечных элементов является весьма перспективным усовершенствование фотоэлектрических ячеек (типа Гретцеля).

Целью настоящей работы являются спектрофотометрические исследования спектров плазмонного резонанса и люминесценции растворов органических красителей, обратном-мицеллярных растворов наночастиц (НЧ) металлов для выбора составов наноконкомпозитов на их основе с повышенными фотovoltaическими характеристиками. Для получения НЧ металлов использованы метод «молекулярной сборки» наноструктур в обратном-мицеллярных растворах АОТ/изооктан (ОМР), представляющих собой трехкомпонентные системы водного раствора соли металла [1]. Данные о размерах и свойствах НЧ были получены методом АСМ. Для измерения фотокаталитической активности наноконкомпозитных слоев, нанесенных на поверхность кремниевых пластин, была использована электрохимическая ячейка и потенциостат ИРС-Pro MF (ИФХЭ РАН).

Результаты измерения функциональной активности методом циклической вольт-амперометрии (ЦВА) показали высокую электрокаталитическую активность некоторых наноконкомпозитных материалов, полученных на основе НЧ серебра и светочувствительных органических соединений, типа флавоноидов, порфиринов и фталоцианинов.

В докладе будут представлены сравнительные данные оптических свойств и функциональной активности наноконкомпозитов на поверхности кремниевых электродов, модифицированных НЧ металлов и органическими макроциклическими соединениями.

1. А.А. Ревина. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения (Chem). Бюл. № 35. 20.12.2007.

МЕЗО-ПОРФИРИНИЛ ФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ЭФИРЫ: СИНТЕЗ И САМОСБОРКА

М. В. Волостных^{1,2}, Ю.Ю. Енакиева², Ю.Г. Горбунова^{2,3},
А. Бессмертных-Лемен¹, С.Е. Нефедов³, Й. Росселин¹, К. Штерн¹,
А.Ю. Цивадзе^{2,3}, Р. Гиляр¹.

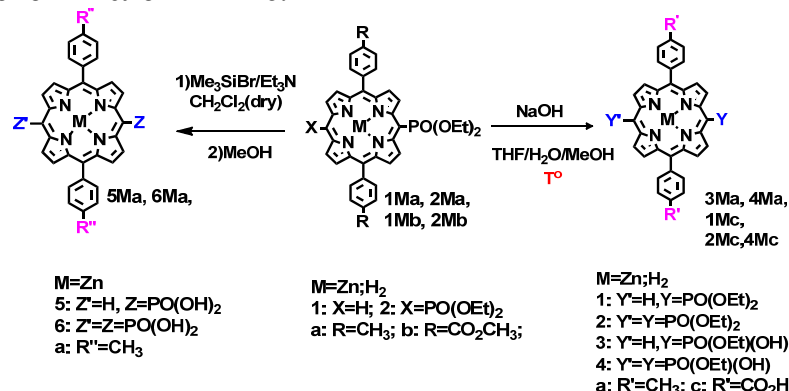
¹Université de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870,
21078 Dijon Cedex, France

²ИФХЭ РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, Россия

³ИОНХ РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, Россия

Ранее было показано, что диэфиры порфиринилфосфоновых кислот **1M**, **2M** являются удобными строительными блоками для сборки супрамолекулярных ансамблей различной топологии, образованных координационными связями $M \cdots O=P$.^{1,2} Кроме того, эти соединения являются удобными прекурсорами для синтеза неописанных ранее мезо-порфиринилфосфоновых кислот и их моно-эфиров, которые интересны как для синтеза координационных полимеров, так и для гибридных органо-неорганических материалов, за счет образования более прочных связей с ионами металлов. В данной работе разработаны синтетические подходы к получению мезо-порфиринилфосфоновых кислот и их моно-эфиров **3M-6M** и исследованы возможности самосборки в супрамолекулярные ансамбли.

На примере соединения **1H₂a**, показано, что диэфиры **1M** могут быть селективно гидролизованы гидроксидом натрия до моно-эфиров **3M** при проведении реакции при 80°C в среде вода-ТГФ (схема). Кроме того, варьируя температуру гидролиза в случае порфирина **2Znb** можно селективно получать карбоновую кислоту **2Znc**, либо моно-эфир фосфоновой кислоты **4Znc**.



Для получения фосфоновых кислот **5M**, **6M** из диэфиров **1M**, **2M** наиболее удобная реакция стриметилсилил бромидом в присутствии третичного амина и последующая обработка метанолом (схема).

Нами также изучены подходы к комплексам мезо-фосфонат-замещенных порфиринов с Ni(II), Cu(II), In(III), Ga(III), Mn(III) и Sn(IV).

Используя новые молекулярные блоки, были получены супрамолекулярные ансамбли различной топологии, образованные координационными, водородными и электростатическими связями. Их структура изучена методом РСА, а поведение в растворах методами ЯМР и электронной спектроскопии.

Работа выполнена в рамках Российско-Французской лаборатории "LAMREM" при финансовой поддержке CNRS и РФФИ (№12-03-93110).

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

² A.A.Sinelshchikova, S.E.Nefedov, Y.Y.Enakieva, Y.G.Gorbunova, A.Y.Tsivadze, K.M. Kadish, P.Chen, A.Bessertnykh-Lemeune, C.Stern and R.Guilard, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 999.

МЕТАЛЛОКОРРОЛЫ: СИНТЕЗ, ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ, МЕЖФАЗНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ¹

Бу Тхи Тхао¹, Д.Р. Каримов^{2,3}, О.В. Шухто¹,
Н.М. Березина¹, М.И. Базанов¹, Д.Б. Березин¹

¹Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново-153000, Шереметевский пр, 7; ² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново-153045, ул. Академическая, 1; ³Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново-153000, Шереметевский пр., 9, E-mail: berezin@isuct.ru

Корролы (H_3Cor) – тетрапиррольные ароматические аналоги порфиринов, лиганды, которые за счет мезо-сжатия макроцикла теряют π -электрон основного контура сопряжения, приобретая неинноцентные свойства, т.е. способность к стабилизации в комплексах ионов металлов в необычных степенях окисления за счет внутримолекулярных редокс-процессов. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективных катализаторов химических реакций. В частности, стабилизируя высшие (обычно, малостабильные) степени окисления металлов, трианионные королю могут катализировать процессы электровосстановления.

Важным критерием применения металлокорролов ($MCor$) является их устойчивость к действию высоких температур и химических реагентов. В настоящей работе нами синтезированы комплексы цинка, меди, кобальта, марганца и железа с β -, мезо- и ундека-замещенными королами, изучена их электрокаталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода, а также – устойчивость к термоокислительной деструкции и к диссоциации в среде кислот. Показано, что термоустойчивость $MCor$ ниже по сравнению с металлопорфиринами сходного строения и в большей степени определяется свойствами лиганда, а не природой металла, как у H_2P . Этот факт согласуется с понижением ароматичности макроциклов H_3Cor по сравнению с H_2P , что, например, следует из анализа спектров ¹H ЯМР. В силу неинноцентности лигандов H_3Cor их комплексы обычно не подвергаются селективной диссоциации в кислых средах, исключение составляют комплексы марганца.

В докладе приводится анализ зависимости электрокаталитической активности, термической и химической устойчивости комплексов королю различного строения от типа и положения функциональных заместителей в макроцикле, природы металла и степени его окисления, а также от наличия в составе комплексов дополнительных лигандов.

¹ Работа выполнена при поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 13-03-00557-а и 14-03-31232 мол_а.

НАСТРОЙКА ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНОГО БАЛАНСА МОДУЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ¹

Е.В. Ермакова^a, А.Г. Бессмертных-Лемён^b, Р. Гиляр^b, О.А. Райтман^a,
В.В. Высоцкий^a, А.Ю. Цивадзе^a, В.В. Арсланов^a.

^a*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва,
E-mail: pcss_lab@mail.ru*

^b*Institut de Chimie Mole'culaire de l'UniVersite' de Bourgogne (ICMUB), CNRS,
Dijon, France,
E-mail: roger.guilard@u-bourgogne.fr*

Решение проблем экологического и медицинского мониторинга требует создания сенсоров различных типов с высокими быстродействием и чувствительностью для определения катионов металлов в водных растворах. Рецепторы предложенного в работе иерархического ряда модульных молекул содержат сигнальную антрахиноновую группу и оксодиаэтоксифосфоранилметиламинооксоэтильные полярные группы, закрепленные на сигнальном фрагменте, а также гидрофобные цепи. Проведены детальные исследования рецепторных свойств этих соединений в растворах, монослоях Ленгмюра и в пленках Ленгмюра-Блоджетт.

Синтезированный хромоинофор, содержащий две додецильные углеводородные цепи, является одним из первых водорастворимых хемосенсоров, который с абсолютной селективностью позволяет осуществлять как визуальное, так и спектрофотометрическое определение содержания катионов ртути до 2 и 0.2 ppm соответственно без использования пробоподготовки.

Детально исследован процесс формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт модульных молекул с объемными полярными группами и определены условия получения стабильных твердотельных сенсоров на их основе. Показано, что увеличение липофильности лигандов позволяет существенно повысить устойчивость пленок ЛБ к смыванию.

Дифильные лиганды ряда использованы для создания ППР-сенсоров для селективного определения катионов Hg²⁺ и Cu²⁺ в водной среде с концентрацией до 0.002 ppb.

На основе водорастворимых лигандов ряда разработаны полимерные композиции в качестве основы толстопленочных сенсоров и тест-полосок для визуального контроля комплексообразования с катионами металлов.

¹ Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (Грант 12-03-93105 НЦНИЛ_a)

ФОТОНИКА КОМПЛЕКСОВ БОРДИПИРРОМЕТЕНОВ С ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ

Ю.В. Аксёнова, Е.Г. Ермолина, Р.Т. Кузнецова

Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36

Комплексы дипиринов с бором (бордипиррометены, BODIPY) являются интенсивно исследуемыми соединениями с широкими возможностями применения в качестве флуоресцентных меток, активных сред перестраиваемых лазеров, различных сенсоров, сенсibilизаторов синглетного кислорода и т. д. В основе всех этих применений лежит знание фотоники молекулы – фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в молекуле после поглощения кванта света.

В данной работе¹ проведено исследование фотоники ряда комплексов бордипиррометенов (рис. 1) [1], замещенных тяжелыми атомами брома и йода. Показано, что замещение и бромом, и йодом увеличивает выход интеркомбинационной конверсии (от 0,2 в $(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ до 0,56 в $\text{I}_2(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$), однако времена жизни фосфоресценции замещенных различаются более, чем на порядок (580 мкс для $\text{I}_2(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ и 21 мкс для $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{NBODIPY}$). Йодзамещенное обладает фосфоресценцией при комнатной температуре в деаэрированных растворах, на его основе создан материал для оптического определения концентрации кислорода в газовой смеси [2]. Созданный материал отличается высокой чувствительностью к кислороду среди органических безметалльных красителей и быстрым временем отклика на поступление аналита (1 с). Фосфоресценция же бромпроизводных отличается коротким временем жизни и эффективно тушится кислородом с образованием синглетного кислорода, поэтому бромпроизводные могут использоваться в качестве сенсibilизаторов в фотодинамической терапии.

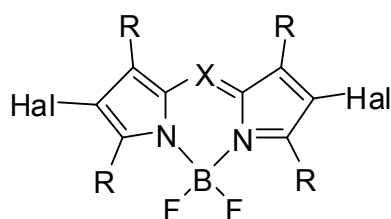


Рисунок 1. Структура исследованных бордипиррометенов: **Br₂BODIPY**: X=CH, R=CH₃, Hal=Br; **I₂BODIPY**: X=CH, R=CH₃, Hal=I; **Br₂Ph₄NBODIPY**: X=N, R=C₆H₅, Hal=Br.

[1] Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. С. 492.

[2] Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Antina E.V., Berezin M.B., Semeikin A.S. // Sensors and Actuators B:Chemical. 2014. V.197. P.206.

¹Работа поддержана грантами РФФИ 14-03-31023-мол_а, 14-03-90011-Бел_а и Стипендией Президента РФ СП-6667.2013.4.

РУП-ЭФФЕКТ В ДВУМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И ПЛАЗМОННЫХ СЕТЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.И. Звягина^а, А.А. Ежов^б, Ю.Г. Горбунова^а, А.Ю. Цивадзе^а,
В.В. Арсланов^а, М.А. Калинина^а

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

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

Создание ультратонких пленок с управляемой цветопередачей является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей физической супрамолекулярной химии. В данной работе эта задача решается с помощью гибридных ультратонких пленок на основе краун-замещенного двухпалубного фталоцианината церия и наночастиц золота. Формирование на поверхности органической пленки ансамблей наночастиц различного строения позволяет настраивать спектральные свойства гибридной пленки. При совпадении длин волн поглощения обоих компонентов электронная система металлокомплекса взаимодействует с поверхностным плазмоном наночастиц, что приводит к резонансному усилению поглощения (РУП) света органической молекулой в области 650 нм. РУП-эффект достигается при формировании развитой плазмонной сети наночастиц (ПСН) на поверхности органического темплатного слоя. Предложенная методика получения таких сетей основана на стабилизации наночастиц золота в планарной катион-анионной органической матрице на основе стеариновой кислоты и октадециламина с последующим переносом ее на поверхность монослоя металлокомплекса методом Ленгмюра-Блоджетт. Было установлено, что перколированная структура ПСН формируется в течение 60 минут и переносится на твердую подложку без изменения спектра поглощения. В гибридной системе на основе монослоя металлокомплекса с планарной ориентацией молекул и перколированной ПСН наблюдается усиление поглощения в области 650 нм в 6.85 раза, в то время как в пленке с кластерной структурой ПСН усиление поглощения не происходит.

Разработанный метод формирования гибридных ультратонких пленок на основе органических соединений и ПСН с резонансно-усиленным поглощением света в видимой области открывает широкие перспективы в создании оптических фильтров и двумерных покрытий с настраиваемой цветопередачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12473 офи_м2)

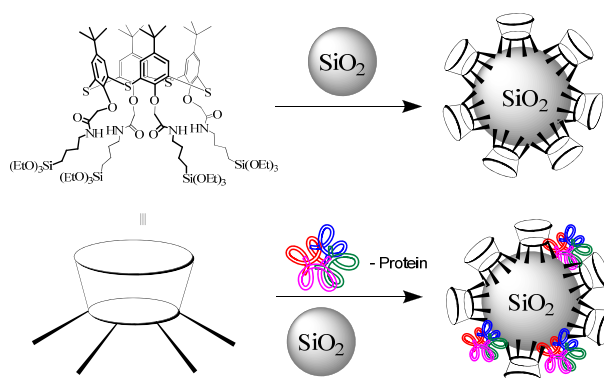
ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИСИЛАНОВ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ АЛЬБУМИНОВ

Р.В. Зиятдинова, В.В. Горбачук, Л.С. Якимова, И.И. Стойков.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, e-mail: ramilia91@mail.ru

Одним из актуальных направлений исследований в области материаловедения, органической и коллоидной химии является конструирование новых пористых гибридных органо-неорганических материалов с заданными размером и формой пор. Подобные материалы находят широкое применение для разделения и очистки субстратов и в составе сенсорных систем. Нами предложено объединить термомеханическую стабильность и низкую токсичность наночастиц диоксида кремния и структурную предорганизацию тиакаликсаренов для получения на их основе сорбентов для связывания белков.

Целью данного исследования является создание молекулярно-импринтированных коллоидных материалов, с применением белков в качестве темплата. В качестве конденсируемых соединений используются (поли)кремнийорганические производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена и наноразмерный диоксид кремния. Предварительно были синтезированы макроциклические алкоксисиланы. Структура и состав соединений были охарактеризованы комплексом физических и физико-химических методов: ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, элементный анализ. Поликонденсацией *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов и диоксида кремния были получены новые гибридные органо-неорганические наночастицы. Была изучена сорбция белков неимпринтированными и импринтированными коллоидными материалами.



Изотермы и кинетика сорбции были получены с использованием метода УФ - спектроскопии. Размеры частиц и агрегация с бычьим сывороточным альбумином были оценены методом динамического светорассеяния.

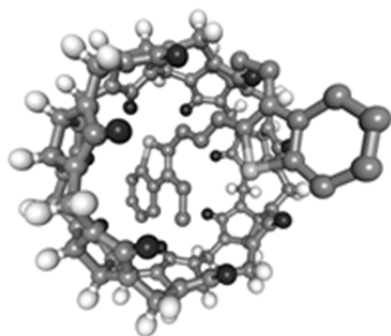
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 14-03-31578_мол_а.

ВЛИЯНИЕ КУКУРБИТУРИЛОВ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Д.А. Иванов, Н.Х. Петров, М.В. Алфимов, А.И. Ведерников, С.П. Громов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, корп.1.

Методами оптической спектроскопии изучались фотофизические и фотохимические свойства водных растворов цианиновых и стириловых красителей в присутствии кукурбит [*n*] урилы ($n = 7, 8$) (рис. 1). Кукурбит[*n*]урилы (СВ[*n*]) представляют собой бочкообразные полые макроциклические молекулы, состоящие из *n* гликольурильных звеньев, связанных парами метиленовых групп, что позволяет образовывать комплексы включения с вышеупомянутыми красителями. Инкапсулирование органического красителя в полости СВ[*n*] приводит, как правило, к значительным изменениям его фотофизических свойств. Например, в случае 3,3'-Диэтил-тианокарбоцианид йодид (DTCI). Образуются комплексы 1:1 с константой ассоциации $\lg K = 4.45$, что вызывает значительные изменения спектра поглощения и 5-ти кратное увеличение квантового выхода флуоресценции DTCl. Также обнаружено, что время затухания флуоресценции DTCl возрастает от 0,12 нс в однородном водном растворе до 1,07 нс в присутствии СВ[7]. Кроме того было обнаружено, что стириловый краситель образует с СВ[8] комплексы стехиометрии 2:1 и это значительно повышает эффективность процесса фотоциклоприсоединения.



Образуются комплексы 1:1 с константой ассоциации $\lg K = 4.45$, что вызывает значительные изменения спектра поглощения и 5-ти кратное увеличение квантового выхода флуоресценции DTCl. Также обнаружено, что время затухания флуоресценции DTCl возрастает от 0,12 нс в однородном водном растворе до 1,07 нс в присутствии СВ[7]. Кроме того было обнаружено, что стириловый краситель образует с СВ[8] комплексы стехиометрии 2:1 и это значительно повышает эффективность процесса фотоциклоприсоединения.

СВ[8] комплексы стехиометрии 2:1 и это значительно повышает эффективность процесса фотоциклоприсоединения.

[1] Dsouza, R. N.; Pischel, U.; Nau, W. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7941–7980.

[2] Ivanov, D. A.; Petrov, N. Kh.; Nikitina, E. A.; Basilevsky, M. V.; Vedernikov, A. I.; Gromov, S. P.; Alifimov, M. V. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 4505–4510.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ, а с 2014 - при поддержке РНФ.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИХ ПЕРВИЧНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ¹

В.В. Макаров^{1,2}, С.О. Кручин¹, Д.Р. Каримов^{2,3}, М.Б. Березин²,
Н.Л. Смирнова², А.В. Кустов^{2,3}, Д.Б. Березин¹

¹ Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново-153000, Шереметевский пр, 7; ² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново-153045, ул. Академическая, 1; ³ Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново-153000, Шереметевский пр., 9, E-mail: berezin@isuct.ru

Хлорофиллы (H_2Chl), продукты химической модификации которых перспективны в качестве препаратов для ФДТ и красителей, являются одними из наиболее распространённых в природе растительных пигментов. В настоящей работе рассмотрены различные факторы, влияющие на эффективность экстрактивного выделения H_2Chl из двух растительных источников – крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) и сине-зелёной водоросли спирулины (*Spirulina platensis*) (рис. 1).

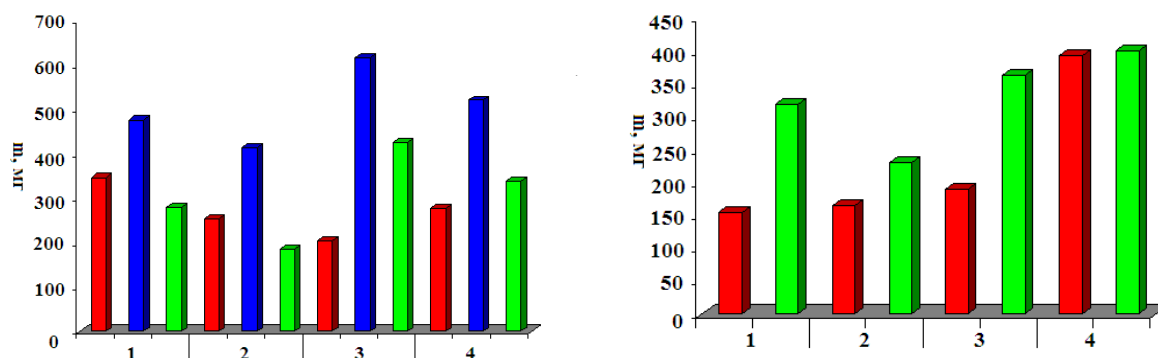


Рисунок 1. Выход экстракции пигментов из растительного сырья (50 г.) в пересчете на метилфеофобриды **а)** в этаноле и **б)** в ацетоне под действием внешних факторов: 1 – перемешивание; 2 – ультразвук (УЗ); 3 – перемешивание + УЗ; 4 – перемешивание + УЗ + криообработка: красный – *Spirulina* (Китай), синий – *Spirulina* (Германия), зеленый – *Urtica dioica* L. (Россия).

Спирулина удобна для получения индивидуальных производных хлорофиллового ряда, поскольку в отличие от высших растений содержит только хлорофилл *a*. Содержание H_2Chl в спирулине зависит от марки и страны-производителя. Рекомендуемым растворителем для экстракции H_2Chl из спирулины является этанол (EtOH), а из крапивы – ацетон (Me_2CO). Показано, что экстракция Me_2CO несколько более эффективна, чем EtOH, однако выделение в последнем случае осуществляется простым осаждением продукта. Применение дополнительных физических факторов (ультразвук, перемешивание, предварительное замораживание биомассы жидким азотом) повышает выход H_2Chl , а их сочетание приводит к существенному увеличению выхода продуктов.

¹ Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 12-03-97542_a).

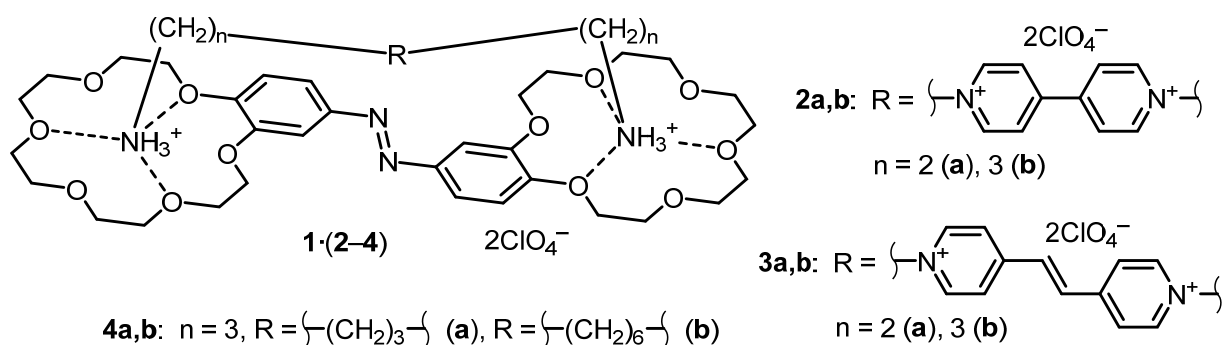
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(18-КРАУН-6)АЗОБЕНЗОЛА С ДИАММОНИЙНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Т.П. Мартьянов^a, А.И. Ведерников^b, А.А. Ефремова^b, Е.Н.Ушаков^{a,b},
С.П. Громов^b

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
^bЦентр фотохимии РАН, Москва, Россия

Разработка супрамолекулярных методов управления фотохимическими свойствами органических соединений является актуальной областью исследования в химии. Ранее мы сообщали о синтезе супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов (ДАК) между бис(18-краун-6)стильбеном и диаммонийными производными виологена и его аналогов.^{1,2} Благодаря дитопной координации макроцикл–катион аммония, супрамолекулярные ДАК обладают очень высокой термодинамической устойчивостью и являются удобными моделями для исследования сверхбыстрых реакций переноса электрона.³ Кроме того, их можно использовать как люминесцентные индикаторы для катионов металлов.²

Чтобы оценить влияние природы фотохромного фрагмента в бискраун-соединении на свойства супрамолекулярных ДАК, мы синтезировали бис(18-краун-6)азобензол **1**, обладающий более слабыми электронодонорными свойствами по сравнению со стильбеновым аналогом.



Строение, термодинамическая устойчивость и фотохимические свойства комплексов азобензола **1** с диаммонийными соединениями **2–4** были изучены с помощью современных аналитических методов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук.

¹E.N. Ushakov, S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, E.V. Malysheva, A.A. Botsmanova, M.V. Alfimov, B. Eliasson, U.G. Edlund, J.K. Whitesell, M.A. Fox. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 2020

²A.I. Vedernikov, E.N. Ushakov, A.A. Efremova, L.G. Kuz'mina, A.A. Moiseeva, N.A. Lobova, A.V. Churakov, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard, S.P. Gromov. *J. Org. Chem.* 2011, 76, 6768

³E.N. Ushakov, V.A. Nadtochenko, S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, F.E. Gostev, A.N. Petrukhin, O.M. Sarkisov. *Chem. Phys.* 2004, 298, 251

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА (V)

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

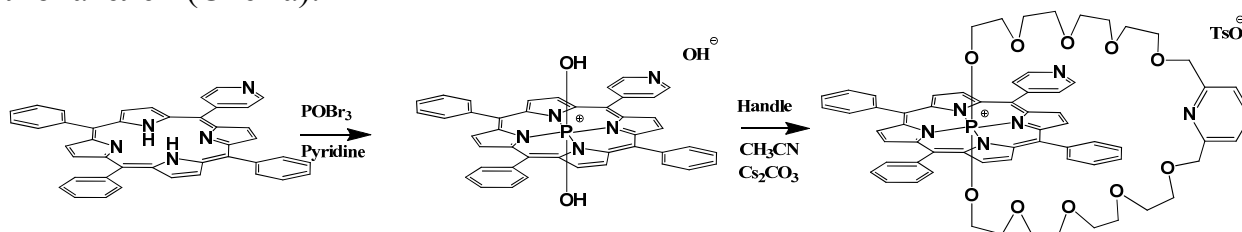
^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119071, Россия

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

^cUniversité de Strasbourg, Laboratoire de Tectonique Moléculaire (UMRCNRS7140), Institut LeBel – UDS, 4, rue Blaise Pascal, F-67070, Strasbourg Cedex, France

Разработка молекулярных переключателей на основе порфиринов является активно развивающейся областью современной химии, благодаря легкости их функционализации и высокой стабильности. Ранее в лаборатории проф. Хоссейни были разработаны подходы к получению ряда таких переключателей, в том числе на основе порфиринов Sn(IV)¹. Однако, низкая стабильность в кислой среде ограничивает их применение.

В данной работе изучены подходы к синтезу порфиринов фосфора(V) – как прекурсоров молекулярных переключателей. На примере мезо-тетрафенил-порфирина и 5-моно-пиридил-трифенил-порфирина найдены условия количественного введения фосфора(V) в порфириновое макрокольцо. Так, взаимодействие свободного порфирина с оксобромидом фосфора(V) в пиридине с последующим гидролизом приводит к образованию комплекса P(V) с гидроксильными аксиальными лигандами с выходом до 90%. В работе найдены подходы к замене аксиальных лигандов у атома фосфора. Показана принципиальная возможность присоединения предварительно синтезированной этиленгликолевой «ручки» к описанным выше комплексам с образованием целевых переключателей (Схема).



В работе также была выявлена низкая фотостабильность изучаемых соединений, связанная с их способностью к эффективной генерации синглетного кислорода, что позволяет прогнозировать их использование в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ рака.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00977 и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-3602.2014.

[1] A. Guenet et al. *Chem. Comm.*, 2007, 2935-2937.

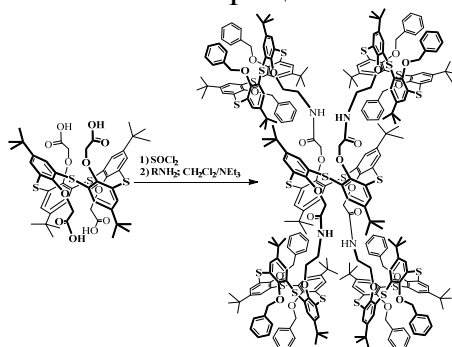
СИНТЕЗ ПОЛИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКСАРЕНА

Р.В. Носов, А.А. Ерохин, И.И. Стойков

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Производные тиакаликс[4]арена нашли широкое применение в качестве рецепторов, каталитических и биомиметических систем. Особый интерес представляет синтез разветвленных структур, содержащих в своем составе несколько тиакаликс[4]ареновых фрагментов. Наличие нескольких предорганизованных в пространстве макроциклических фрагментов позволит создать качественно новые сенсорные системы, способных к селективному распознаванию крупных биомолекул (таких как белки, ДНК и РНК).

Создание рецепторных систем, объединяющих в своем составе несколько различных по природе участков связывания и способных к кооперативным взаимодействиям с различными субстратами, является актуальной задачей современной химии. Для её решения перспективным является создание мультикаликсаренов, содержащих несколько макроциклических блоков.



Наиболее удобным методом конструирования мультикаликсареновых систем является ацилирование аминопроизводных тиакаликсарена. Для получения пентакис(тия)каликс[4]аренов в качестве исходных реагентов нами были использованы тетракислоты на основе каликсарена. В результате нами были выделены соответствующие мультикаликсарены.

Структура синтезированных макроциклов была установлена с помощью методов одномерной и двумерной ЯМР и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.¹

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00252-а).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

Е.А. Ососкова, А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, А.А. Ревина,
В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе.

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

Одна из наиболее интересных особенностей сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов – их редокс-мультистабильность. Однако целенаправленное использование этой способности комплексов требует понимания всех процессов, происходящих при электрохимических превращениях, как в растворах, так и в пленках на поверхности электрода.

В данной работе были исследованы краун-замещенные двухпалубные фталоцианинаты нескольких трехвалентных лантанидов и церия, который в подобных комплексах может изменять степень окисления ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). Это дополняет электрохимическую картину поведения комплекса церия еще одним редокс-переходом, связанным с окислением/восстановлением металлоцентра. Спектральные измерения показали, что присутствие кислорода воздуха в растворах сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов в хлороформе не влияет на спектры поглощения исследуемых комплексов в электрохимически нейтральном состоянии. Однако, при спектро-электрохимических исследованиях обнаружено, что при восстановлении как растворов, так и пленок исследуемых комплексов в присутствии кислорода воздуха при потенциалах пика восстановления на ЦВА не удается получить спектр поглощения, который бы соответствовал восстановленной форме фталоцианинатов. То есть электрохимические превращения, происходящие при потенциале пика ЦВА, лежащего в катодной области, связаны с каким-то промежуточным процессом. Спектральные изменения, характерные для перехода комплексов в восстановленное состояние, в присутствии кислорода воздуха наблюдаются только при потенциалах ниже -1,2 В.

Проведение спектроэлектрохимических исследований растворов и пленок бис-фталоцианинатов лантанидов в инертной атмосфере показало, что в этих условиях для всех исследуемых соединений процессы, протекающие при потенциале первого катодного пика ЦВА, приводят к образованию восстановленных форм комплексов. Установлено, что присутствие кислорода воздуха вызывает положительное смещение второго потенциала окисления комплекса церия, не влияя на величину потенциалов восстановления. По-видимому, при участии растворенного кислорода в области потенциалов первого катодного пика происходит побочный процесс, связанный с образованием оксо- или пероксокомплексов, которые разрушаются при потенциалах отрицательнее -1,2 В.

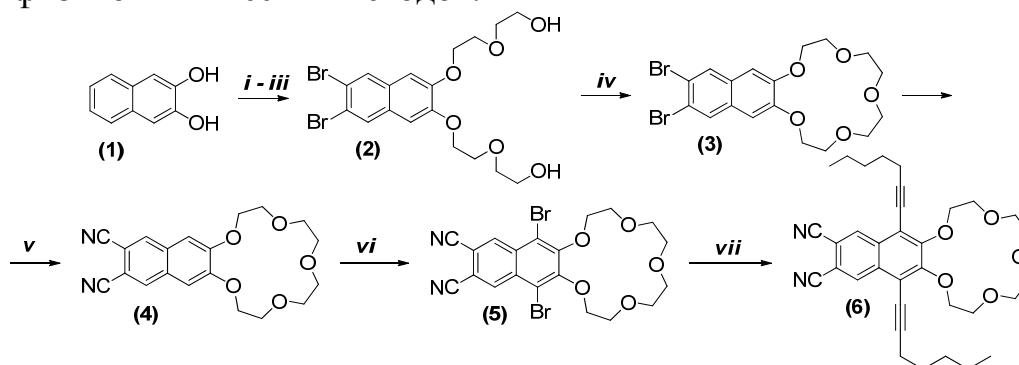
СИНТЕЗ 15-КРАУН-5-ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОНИТРИЛОВ

Е.А. Сафонова¹, А.Г. Мартынов¹, Л.И. Демина², Ю.Г. Горбунова^{1,2},
А.Ю. Цивадзе^{1,2}

1. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, стр.4, e-mail: safevgal@mail.ru.
2. ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, e-mail: yulia@igic.ras.ru

Для создания новых материалов на основе фталоцианинов, актуален поиск подходов к получению функционализированных фотосенсибилизаторов с оптимизированными физико-химическими свойствами, способных к контролируемой супрамолекулярной сборке под воздействием внешних факторов.

С целью получения нафталоцианинов с поглощением в ближней ИК-области, способных к супрамолекулярной сборке в присутствии катионов щелочных металлов, исходя из 2,3-дигидроксинафталиина (**1**) впервые были получены 15-краун-5-замещенные нафталонитрилы (**4**)-(**6**). Ключевыми стадиями предложенного и реализованного нами подхода к синтезу 15-краун-5-нафталонитрила (**4**) являются замыкание краун-эфирного кольца по реакции Окахары в диоле (**2**) и Pd-катализируемое цианирование получаемого таким образом дибромида (**3**). Полученный нафталонитрил (**4**) бромировали взаимодействием с NBS в ДМФА и затем, реакцией Соногаширы полученного дибромида (**5**) с гептином был получен дигептинил-замещенный 15-краун-5-нафталонитрил (**6**). Все синтезированные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов.



i. Br₂, AcOH, 49%. *ii.* SnCl₂, AcOH, HCl, 91%. *iii.* Хлорэтоксигетанол, K₂CO₃, DMF, 68%. *iv.* NaOH, TsCl, диоксан, 80%. *v.* Zn(CN)₂, Pd₂(dba)₃, dppf, DMAA, 70%. *vi.* NBS, DMF, 52%. *vii.* Гептин-1, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N, DMF, 72%.

Разработанный нами подход позволит синтезировать различные замещенные краун-нафталонитрилы и нафталоцианины на их основе исходя из 15-краун-5-нафталонитрила (**4**)-(**6**).

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1606.2013.3, РФФИ 13-03-12473 офи_м2 и 14-03-00577 а.

ФОТОХРОМНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗАКРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ХРОМЕНА

А.Б. Смоленцев¹, Е.М. Глебов¹, В.В. Королев¹, О.А. Федорова²

1 - *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, 630090.*

2 - *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334.*

Одним из новых подходов в супрамолекулярной химии является внедрение макроциклического фрагмента в фотохромные молекулы. Данный подход позволяет создать новые искусственные оптические сенсоры катионов металлов, а также фотоуправляемые рецепторы.

В ходе работы были изучены фотохромные и флуоресцентные свойства азакраун-содержащего производного хромена (рисунок 1) в жидких растворах. Данная молекула обладает интересными флуоресцентными свойствами. Положение максимума полосы эмиссии, а также квантовый выход, зависят от полярности растворителя. Чем полярнее растворитель, тем максимум полосы сильнее сдвинут в красную область, и тем больше квантовый выход. Такое поведение характерно при образовании так называемого скрученного возбужденного состояния с переносом заряда (TICT state). Данная гипотеза также подтверждается влиянием катионов металлов на флуоресценцию. Связывание катионов уменьшает электронодонорные свойства атома азота, в результате чего состояние TICT не образуется, и наблюдается сдвиг полосы эмиссии в коротковолновую область, а также значительно уменьшение квантового выхода.

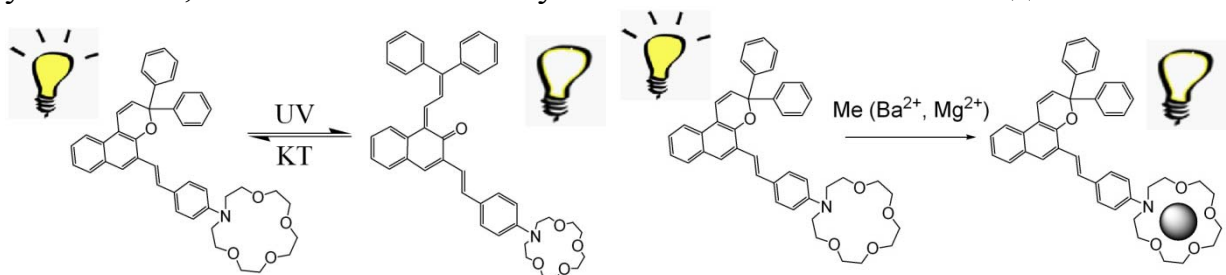


Рисунок 1

Помимо этого было показано, что фотохромная перегруппировка оказывает влияние на флуоресценцию. Так, окрашенный изомер не является флуоресцентным из-за эффективного тушения за счет резонансного переноса энергии (FRET).¹

¹ Работа поддержана грантами РФФИ №14-03-00212_a и №14-03-31061_мол_a

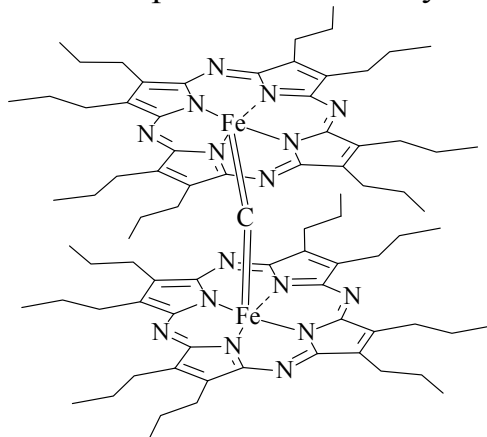
НЕОБЫЧНЫЙ ПРИМЕР АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА μ -КАРБИДОДИМЕРНЫМ ПОРФИРАЗИНАТОМ ЖЕЛЕЗА

Д. В. Тюрин^а, Е. В. Кудрик^а, С. Е. Нефедов^б

^аФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7

^бФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук» 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31

Димерные комплексы переходных металлов входят в состав многих ферментов, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления органических соединений, в том числе бензола и метана. Однако на настоящий момент ассортимент синтезированных комплексов подобного строения весьма ограничен, при этом многие из них практически не изучены.



В настоящем докладе представлен синтез μ -карбидодимерного октапропилтетраазапорфирина, имеющего в своем составе эквивалентные железные центры со степенью окисления +4. Изложены результаты исследования структурных особенностей, физико-химических и каталитических свойств данного комплекса. Рассмотрена реакция окисления β -каротина кислородом воздуха, катализируемая μ -карбидодимерным комплексом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00563-а)

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НОВОГО ТЕТРАФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА ЦИНКА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

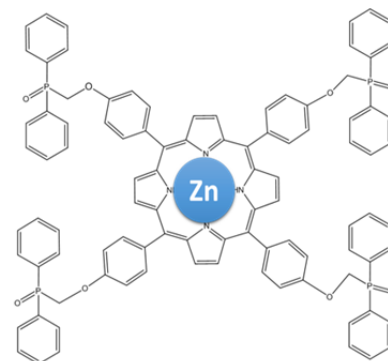
Н. А. Шокурова, А. В. Шокуров, С.Л. Селектор, В. Е. Баулин,
В.В. Арсланов, А.Ю. Цивадзе.

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

Производные порфиринов находят применение в сенсорике, фотовольтаике, наноэлектронике, биологической и медицинской химии, при этом исследование влияния периферических координационно-активных заместителей на способность порфиринов образовывать супрамолекулярные агрегаты является актуальным направлением современной физической химии. Известно, что введение фосфорильных заместителей способствует самоорганизации порфиринов в объемные металлорганические сетки, протяженные *J*-агрегаты и другие супрамолекулярные структуры.^{1,2}

В работе впервые получены тетрафосфорилзамещенный порфирин I и его цинковый комплекс II. Структура полученных соединений подтверждена на основании данных элементного анализа, ЯМР ¹H, ³¹P, электронной спектроскопии и MALDI-TOF. Установлено, что соединения I и II способны образовывать устойчивые монослои Ленгмюра на поверхности водной субфазы.

Спектрофотометрические исследования монослоев I и II показали, что соединение I под действием двумерного сжатия (17-20 мН/м) формирует *J*-агрегаты, о чем свидетельствует батохромный сдвиг (3 нм) основной полосы поглощения. Соединение II претерпевает аналогичные изменения при этих значениях поверхностного давления, кроме того дальнейшее сжатие до 25 мН/м приводит к более значительному сдвигу полосы Сорре (15 нм), что, по-видимому, связано с образованием под действием латерального давления протяженной супрамолекулярной сетки, упакованной по типу «кирпичной кладки» за счет координации «фосфорил – цинк». Перенос таких монослоев на твердые подложки позволил получить однородные пленки Ленгмюра-Блоджетт, которые сохраняют оптические характеристики монослоя, а следовательно, и его структуру. Это может быть использовано для послойной сборки тонкопленочных материалов для компонентов устройств молекулярной электроники.



1. Vinogradova, E. V., Enakieva, Y. Y., Nefedov, S. E., Birin, K. P., Tsivadze, A. Y., Gorbunova, Y. G., Bessmertnykh Lemeune, A. G., Stern, C., Guilard, R. // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 18, № 47. P. 15092–15104.

2. Enakieva, Y. Y., Bessmertnykh, A. G., Gorbunova, Y. G., Stern, C., Rousselin, Y., Tsivadze, A. Y., Guilard, R. // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11, № 17. P. 3842–3845.

ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

А.Л. Ключев*, Е.С. Иванов**, В.В. Емец*, В.Н. Андреев*.

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

***Москва, Всероссийский научно-исследовательский институт коррозии (ОАО «ВНИИК»)*

Спектроскопия электрохимического импеданса широко используется для исследования различных электрохимических систем. Метод основан на возбуждении системы переменным током малой амплитуды в широком диапазоне частот, и регистрации отклика в виде частотного спектра. Полученные частотные спектры моделируются эквивалентной электрической схемой, каждый элемент которой моделирует определенный процесс в исследуемой системе. В простейшем случае большинство систем моделируется схемой Эршлера-Рендлса, содержащей высокочастотное сопротивление R_s (сопротивление электролита), емкость C_{dl} (моделирует процесс заряжения двойного электрического слоя) и низкочастотное сопротивление переноса заряда R_{ct} (переход заряженной частицы из одной фазы в другую).

В работе исследовалась деградация ультратонких слоев полиуретановой, кремний- и фторорганических ультратонких пленок на хромированной стали в водном 0.001M Na₂SO₄. Для всех типов покрытий предложена единая эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая полученные импедансные спектры. Схема состоит из двух последовательно соединенных параллельных RC-цепочек характеризующих подложку (хромированная сталь) и пленку соответственно, а также последовательное сопротивление электролита.

Импедансные спектры снимались периодически в течение одного месяца. На основании изменения значений параметров эквивалентной схемы, а также данных электронной микроскопии, сделаны следующие выводы:

- на поверхности хромированной стали формируются супрамолекулярные структуры толщиной не более 50 мкм;
- защита поверхности обеспечивается за счёт адсорбции молекулярных слоёв;
- медленнее всех деградирует полиуретановая пленка, следовательно она имеет наилучшие защитные свойства.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОБРАЗОВАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В ГОМОГЕННОМ И ФЕРМЕНТАТИВНОМ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА (НИКЕЛЯ).

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

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

Исследование механизмов действия ферментов и, в частности, Диоксигеназ и их моделей, является чрезвычайно полезным для изучения механизмов катализа комплексами металлов в процессах окисления углеводородов молекулярным кислородом. С другой стороны, исследование механизма катализа комплексами металлов может дать необходимый материал для изучения механизма действия ферментов. В наших работах мы впервые смоделировали эффективные каталитические системы $\{ML_n^1 + L^2\}$ ($M = Ni, Fe, L^1 = aсac^-, enamac^-, L^2 =$ моно- и мультидентатные лиганды (включая краун-эфиры, четвертичные соли аммония) для окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ), на основании установленного (для комплексов Ni) и гипотетического (для комплексов Fe) механизмов формирования каталитически активных комплексов, по аналогии с действием $Ni^{II}(Fe^{II})$ Аци-редуктон Диоксигеназ ($Ni^{II}(Fe^{II})$ -ARD) и Fe^{II} Ацетилацетон Диоксигеназы (Fe^{II} -Dke1) [1,2]. Впервые с помощью метода Атомно-силовой микроскопии (АСМ) доказана возможность самоорганизации активных в реакциях окисления этилбензола гетеролигандных комплексов никеля $Ni^{II}_2(OAc)_3(aсac)MP \cdot (H_2O)_2$ ($MP = N$ -метилпирролидон-2) («А») и железа $Fe^{III}_x(aсac)_y 18C6_m(H_2O)_n$ («В») ($18C6 = 18$ -краун-6) в макроструктуры за счёт межмолекулярных водородных связей (Рис.1). Поскольку комплексы («А») и («В») являются структурными и функциональными моделями $Ni^{II}(Fe^{II})$ -ARD, Fe^{II} -Dke1, полученные АСМ-данные позволяют не только объяснить наблюдаемые кинетические закономерности в процессах катализированного окисления, но и могут быть полезными в трактовке механизмов функционирования $Ni^{II}(Fe^{II})$ -Диоксигеназ.

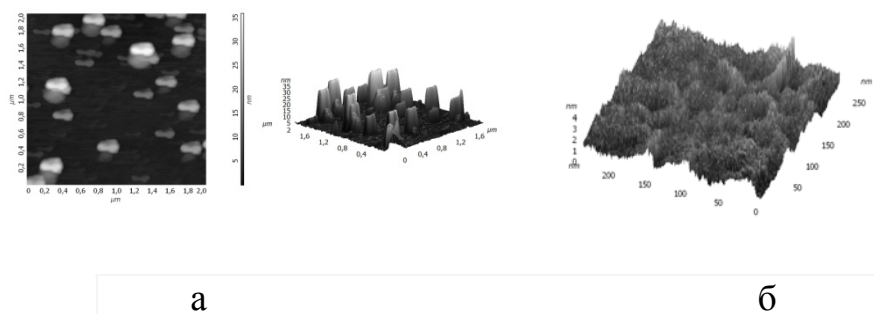


Рис.1. а: АСМ –двух- и трехмерный имидж макроструктур на основе $Ni_2(OAc)_3(aсac) \cdot MP \cdot 2H_2O$; б: трехмерный имидж макроструктур на основе $Fe^{III}_x(aсac)_y 18C6_m(H_2O)$

1. L. I. Matienko, in *Reactions and Properties of Monomers and Polymers* (Eds. A. D'Amore, G. Zaikov) (New York: Nova Science Publ., 2007) p. 21-41.
2. L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov, *Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation. New Perspectives*, New York: Nova Science Publ. Inc., USA, 2010, 150 P.

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНЬЮГАТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Н.А. Брагина¹, К.А. Жданова¹, Н.А. Аксёнова², А.Б. Соловьёва²,
П.С. Тимашев³, А.Ф. Миронов¹.

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, г. Москва, пр-кт Вернадского 86,
n.bragina@mail.ru

²Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

³Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук (ИПЛИТ РАН), 142092 Троицк, ул. Пионерская, 2

Создание гибридных структур на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и порфиринов представляет большой интерес благодаря уникальным химическим и физическим свойствам подобных систем. Образование комплексов КТ-порфирин может осуществляться ковалентным и нековалентным способами. В нашей работе был синтезирован амфифильный 5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-*n*-октилоксифенил)порфирин (H₂PuP) и на его основе созданы фотоактивные комплексы квантовых точек CdSe за счет координационных взаимодействий. Было показано, что в полученных нековалентных ансамблях КТ-H₂PuP в

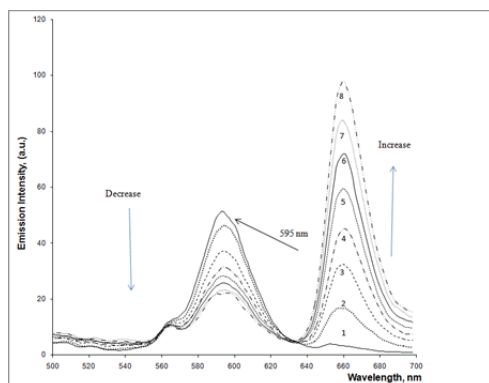


Рис.1. Спектры люминесценции ($\lambda_{ex}=470$ нм) CdSe КТ и H₂PuP в толуоле при 295 К при молярных соотношениях $x = [H_2PuP]/[КТ]$: 0.0 (1); 0.4 (2); 0.8 (3); 1.2 (4); 1.6 (5); 2.0 (6); 2.4 (7); 2.8 (8).

органической среде происходит тушение люминесценции донора – КТ CdSe несимметричным длинноцепным порфирином H₂PuP. Для оценки стехиометрии КТ-H₂PuP использовали модель образования комплексов КТ-органическая молекула, предложенную в работе [1]. Стехиометрия комплекса КТ-H₂PuP составила 1 молекула H₂PuP на одну квантовую точку. Количественная оценка показала, что значение эффективности FRET (E) в комплексе КТ-H₂PuP находится в интервале от 87.7% до 83.3%. Полученные ансамбли были использованы в качестве катализаторов в модельной реакции жидкофазного окисления антрацена. Было показано увеличение фотокаталитической эффективности комплекса КТ-H₂PuP на 40% по сравнению с активностью порфирина H₂PuP.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-12046.

1. Orlova A.O., Maslov V.G., Stepanov A.A., Baranov A.V., Gounko I.// Optics and Spectroscopy, 2008, 105(6), P.889-895.

SOLVATION OF MACROHETEROCYCLES IN BINARY MIXTURES, MODELING THEIR ENVIRONMENT IN VIVO: THE ENERGETICS OF SOLVATION, SOLUTE-NON-ELECTROLYTE PAIR INTERACTIONS AND MODEL CALCULATIONS¹

A.V. Kustov^{†,‡}, N.L. Smirnova^{†,‡}, M.B. Berezin[†], D.B. Berezin[‡], A.S. Semeikin[‡],
D.R. Karimov[‡] and V.V. Makarov[‡]

[†] *Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation;* [‡] *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation*

This study provides the first accurate analysis of the energetics of solvation of two blood porphyrins in binary solvents which are considered as appropriate models for a smooth transition from a polar protein-like phase to an apolar lipid-like environment. Different approaches have been applied to explain, describe and predict experimental data. Our results do indicate that hematoporphyrin dimethylether dimethylester (HDEDE) and deuteroporphyrin dimethylester (DDE), as well as the model of their ester side-chains ethyl acetate (EtOAc), reveal more exothermic solvation in chloroform (CHCl₃) than in dimethylformamide (DMF) and, especially, in 1-octanol (OctOH). The energetics of pair interaction between dissolved species and cosolvent molecules both in a protein-like and a lipid-like environment are clearly associated with these solvation effects. The interaction between blood porphyrins and DMF in OctOH is accompanied by large negative enthalpy changes at both temperatures, whereas in chloroform, forming strong H-bonds with dissolved species, the interaction is strongly thermochemically repulsive. All solute molecules interact in the energetically unfavorable way with OctOH and CHCl₃ in DMF, the effect being much stronger pronounced for chloroform. The most significant result of our efforts is that it is possible to connect the pair interaction in a highly diluted solution with the solute behavior in the entire range of the binary mixture. This approach is independent of a solute and solvent structure, it provides a good prediction of the energetics of solvation in mixed solvents and can be extended for a lot of other biologically important solutes such as porphyrins, chlorophylls, corroles, etc.

¹ *This work was supported in part by the Russian Foundation for Basic Researches (Grant 13-03-000557-a).*

ПАРАМАГНИТНЫЙ ЯМР И МРТ: ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ, ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

С.П. Бабайлов, Е.Н. Заполоцкий

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск
babajlov@niic.nsc.ru*

В парамагнитных комплексах лантанидов (Ln) благодаря лантанид-индуцированным сдвигам (ЛИС) и увеличениям скоростей релаксации (ЛИУСР) на несколько порядков расширяется диапазон измеряемых констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с соответствующим диапазоном в родственных диамагнитных соединениях [1]. Путем оптимизационного анализа ЛИС и скоростей релаксации (включая Кюри-спиновый вклад в ЛИУСР) удастся одновременно определять локальную температуру и pH в различных органах тела. Этот методический подход проиллюстрирован рядом примеров ЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики краун-эфиров, порфиринов, 2,2'-бипиридила, EDTA- и DOTA-подобных лигандов, а также анионов бета-дикетонных и диизобутилдитиофосфинов, координированных с Ln в растворах (где Ln= Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy и Yb). Дальнейшие исследования в перспективе могут дать новую МРТ-методику, основанную на лантанидных контрастирующих реагентах, по диагностике ряда заболеваний, включая воспаления и онкологию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00386-а).

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

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)

И.В. Ельцов.

¹Новосибирский 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. Причиной этого оказывается и практическая сложность выделения качественного монокристалла, и непредставительность монокристалла по отношению ко всей фазе, и другие причины. Кроме того, метод РСА дает информацию о строении только твердой фазы, которая не всегда соответствует тому, что находится в растворе.

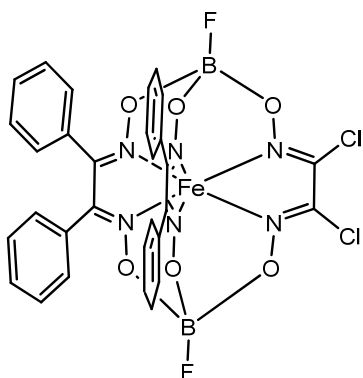


Рис. 1. Модельный трис-диоксиматный клатрохелат $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$

Одной из альтернатив методу РСА является спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Настоящий метод имеет первоочередное значение для органической химии, однако применение его в

области координационных соединений достаточно ограничено. Причиной этого является, как правило, парамагнитная природа центрального иона координационного узла. Однако для значительного класса соединений метод ЯМР оказывается столь же (а порой и более) информативным, как и рентгеноструктурный анализ. Примером таких соединений являются комплексы платины, палладия, железа (II) в низкоспиновом состоянии и др.

В рамках настоящего доклада приведены примеры анализа методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , ^{15}N бор-сшитых трис-диоксиматных комплексов, производных клатрохелата $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$, где Bd и GmCl_2 являются, соответственно, анионами бензилдиоксима и дихлордиоксима (рис. 1). Использование этого спектрального метода применительно к данному классу соединений становится возможным в следствие низкоспинового состояния иона Fe(II) , находящегося внутри координационного полиэдра FeN_6 . В работе рассматриваются отличительные особенности как одномерной (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, ^{13}C -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии.

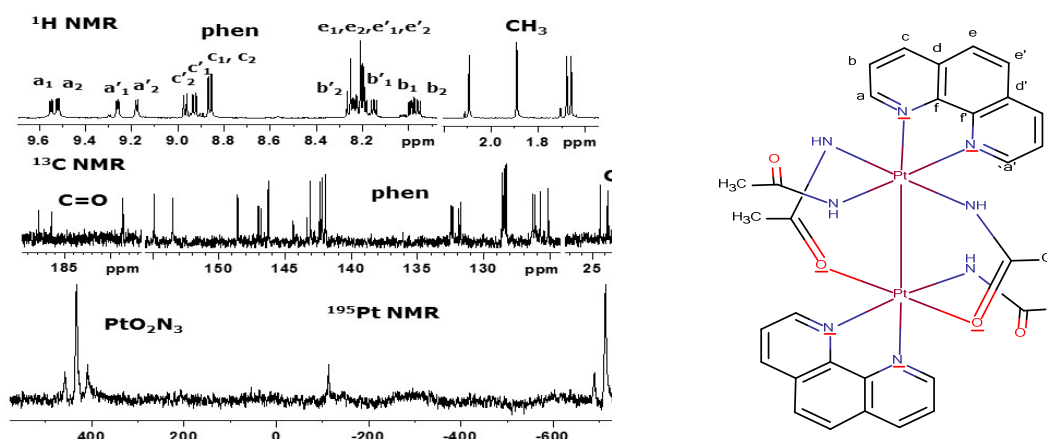
СТРОЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ АЦЕТАМИДАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(III) В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{195}Pt , ^{13}C , ^1H , ^{14}N

Г.А. Киракосян^{1,2}, Т.Н. Федотова¹, Г.Н. Кузнецова¹

¹Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

²Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва

Образование и поведение ацетамидатных платиновых синей состава $[\text{Pt}_2(\text{phen})_2(\text{acam})_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pt}_2(\text{bipy})_2(\text{acam})_4](\text{NO}_3)_2$ в водных растворах изучено методом ЯМР ^{195}Pt , ^1H , ^{13}C и ^{14}N . Биядерные комплексы платины(III) такого же состава, полученные при взаимодействии платиновых синей с водой, в основном имеют строение голова-к-голове, о чем однозначно свидетельствуют спектры ЯМР ^{195}Pt , которые содержат два сигнала равной интенсивности с сателлитами благодаря спин-спиновому взаимодействию $^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}$ ($^1J(\text{Pt}-\text{Pt}) \approx 6300$ Гц).



Атомы платины в биядерных комплексах в растворе имеют разное окружение, что должно приводить к неэквивалентности связанных с ними лигандов. Это демонстрируют спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора кристаллов $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{acam})_4](\text{NO}_3)_2$ в D_2O , содержащие четыре набора сигналов от протонов и атомов углерода гетероциклических и ацетамидатных лигандов. Отнесение сигналов сделано на основании 2D экспериментов (COSYQF и HETCOR). В соответствии с этими данными предложено строение комплексов с аксиально-экваториальной координацией phen и bipy и двумя мостиковыми и двумя концевыми ацетамидатными лигандами. Слабый синглет в спектре ЯМР ^{195}Pt с промежуточным хим. сдвигом обусловлен присутствием в растворе небольшого количества (~5%) комплекса голова-к-хвосту, который доминирует в кристаллическом состоянии [1].

1. Федотова Т.Н. и др. Изв. РАН, сер. хим. 2012. №2. С. 230.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ 18-КРАУН-6 И ПОЛИФТОР(ГЕТ)АРИЛЕНДИАМИНОВ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ

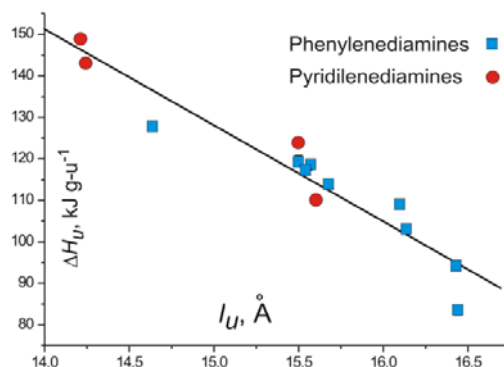
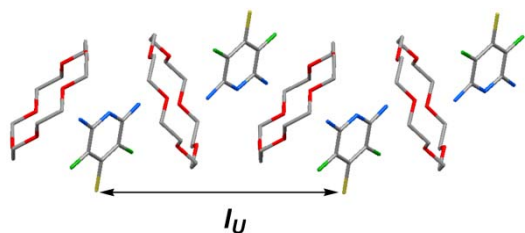
Т.А. Ваганова, Ю.В. Гатилов, Е.В. Малыхин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск Российская Федерация.

E-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Исследована способность 18-краун-6 к избирательному образованию комплексов «хозяин-гость» с полифторированными (гет)арилендиаминами. Кристаллическая фаза ассоциатов стехиометрии 1:1 представляет собой параллельно упакованные супрамолекулярные 1D ансамбли из чередующихся молекул компонентов, связанных синтоном $C_{\text{crown}}-O \cdots H-N-C_{\text{arene}}$ по обе стороны плоскости краун-эфира [1]. Взаимное расположение аминогрупп в жестком ароматическом остове определяет супрамолекулярную структуру 1D ансамблей: попарно параллельную в ассоциатах *para*-изомеров и зигзагообразную в ассоциатах *meta*-изомеров.

Длина элементарного звена 1D ансамбля (l_U) зависит от типа ароматического остова (бензол, нафталин, пиридин), расположения атома азота в гетероцикле (α, α' - и α, γ -диамины), природы, количества и расположения заместителей (H, Cl, F, CF_3). Ассоциаты, кристаллизующиеся из раствора и расплава, имеют идентичные теплоты (ΔH_U) и температуры плавления. Между удельной теплотой плавления со-кристаллов и длиной звена 1D ансамбля ассоциатов *meta*-(гет)арилендиаминов существует линейная корреляция: $\Delta H_U = 475 \pm 35 - (23 \pm 2)l_U$; $R = 0.954$, $SD = 5.7$.



На основе зависимости теплоты плавления со-кристаллов от строения 1D ансамблей интерпретирован эффект молекулярного распознавания, лежащий в основе избирательной сокристаллизации полифторарилендиаминов с краун-эфиром. Этот эффект использован в практике выделения высокочистых соединений из смесей продуктов неселективного аминирования базовых полифтораренов [2].

1. Vaganova T.A. et al. J. Mol. Struct. 2013, 1033, 27–33; Vaganova T.A. et al. J. Mol. Struct. 2011, 995, 109-115; Kusov S.Z. et al. Russ. Chem. Bull. 2010, 59 (2), 382-390.
2. Kusov S.Z. et al. J. Fluor. Chem. 2009, 130, 461-465; Vaganova T.A. et al. J. Fluor. Chem. 2008, 129, 253-260; Vaganova T.A. et al. Russ. Chem. Bull. 2007, 56 (11), 2239-2246.

ФЕМТОХИМИЯ H_2 АТРР-LuДТРА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.П. Поздняков,¹ Е.Г. Ермолина,² Р.Т. Кузнецова,² А.А. Мельников,³
С.В. Чекалин,³ Н.Н. Семенишин⁴

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск, 630090, Россия

²Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, пл. Новособорная 1, Томск, 634050, Россия

³Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, Москва, 142190, Россия

⁴Физико-химический институт им. А.В. Богатского, НАН Украины, Одесса, 65080, Украина

Комплексы порфиринов с редкоземельными ионами обладают многими интересными свойствами, однако они чрезвычайно нестабильны. Таким образом, представляет интерес синтез дитопных систем порфирин-хелатирующий агент, посредством которого могут быть получены стабильные комплексы порфирина с редкоземельными ионами.

Работа посвящена исследованию фотофизики новых дитопных комплексов тетрафенилпорфирина, содержащих редкоземельный ион лютеция (Lu^{3+}) в составе хелатирующего агента – аминокполикарбоновой кислоты – с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} методом фемтосекундной оптической спектроскопии.

Для всех исследуемых комплексов наблюдается мультиэкспоненциальная кинетика гибели промежуточного поглощения, связанная с последовательным заселением и гибелью возбужденных состояний (π,π^*), (π,d) и ($d-d^*$) типа. Глобальная обработка кинетических кривых позволила определить природу, характерные времена жизни и спектральные характеристики данных возбужденных состояний изученных комплексов (Рисунок 1, Табл. 1).

Табл. 1 Времена жизни возбужденных состояний исследуемых комплексов с этаноле.

Соединение	τ_1 , ps	τ_2 , ps	τ_3 , ps	τ_4 , ps
H_2 АТРР-ДТРА	0.4	7	210	3100
ZnАТРР-LuДТРА	1.6	-	150	1800
CoАТРР-LuДТРА	0.5	13	90	1700
NiАТРР-LuДТРА	0.6	6	90	320
CuАТРР-LuДТРА	1.1	-	53	100

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ 6667.2013.4, грантов РФФИ 13-03-90751_мол_рф_нр и 14-03-00692_a.

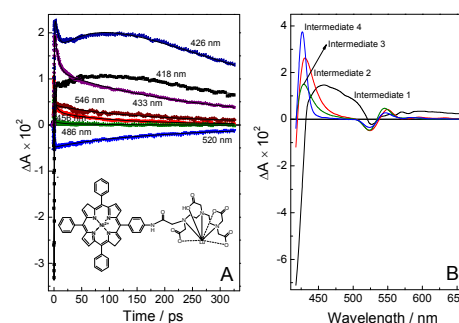


Рисунок 1. Фемтосекундная спектроскопия ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) комплекса NiАТРР-LuДТРА в этаноле. (А) - кинетические кривые изменения оптической плотности с наилучшей подгонкой 4-х экспоненциальной функцией с временными константами 0.6, 6, 90 и 320 пс. (В) – Спектры возбужденных состояний, полученные из глобальной обработки кинетических кривых.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ БИС(БЕНЗО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРЫ. СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

В.Б. Кварталов¹, Д.К. Талибова¹, Ле Туан Ань², Чыонг Хонг Хиеу³,
Н.М. Колядина¹, В.И Сокол⁴., В.В. Давыдов¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, nkolyadina@rambler.ru

²Вьетнамский национальный университет, Ханой

³Институт Химии. Вьетнамская Академия Наук и Технологий, Ханой

⁴Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова,
Москва

Полувековая история синтезов и изучения разнообразных свойств краун-эфиров подтверждает, что они все также остаются популярнейшими объектами для исследователей. Введение азота в состав малой гетероциклической субъединицы краун-эфирных циклов открывает возможности для создания макроструктур с новыми видами биологической активности.

В докладе представлены наиболее интересные результаты совместной работы кафедр общей и органической химии РУДН и ученых Вьетнамского национального университета за восьмилетний период по синтезу, изучению физико-химических свойств и строения ряда замещенных бис(бензо)аза-14-краун-4-эфиров, содержащих пиридиновые, биспидиновые и триазиновые вставки, и координационных соединений на их основе.

Синтез соединений этого нового класса азакраун-эфиров осуществляется конденсацией соответствующих диальдегидов (дикетонов) с монофункциональными кетонами (альдегидами) и ацетатом аммония по модифицированным нами реакциям Петренко-Критченко и Ганча. Эта методика является универсальной и препаративной.

Наличие одного или нескольких атомов азота (или серы) в макромолекулах синтезированных замещенных бис(бензо)аза-14-краун-4-эфиров и анализ данных РСА об их строении позволили использовать эти соединения как лиганды, обладающие варьируемой дентатностью и предорганизованностью к координационному взаимодействию, в реакциях комплексообразования с рядом d-металлов (Co(II), Cu(II), Ni(II) и др.). Обсуждаются наиболее интересные результаты, полученные при синтезе металлоциклов, включающих диазабицикло[3.3.1]нонановый и триазиновый фрагменты.

Среди полученных замещенных 14-азакраун-эфиров ряд соединений, содержащих 4-арилзамещенные пиридиновые ядра, проявили умеренное противораковое действие. Выявлена их цитотоксичность на целом ряде раковых клеток.

CROWN PORPHYRINS: A BRIEF REVIEW

V.E. Kotsuba

Peoples' Friendship University of Russia, 117198 Ordzhonikidze str. 3, Moscow
email: vasilyk@yandex.ru

Molecules comprised of linked tetrapyrrolic and crown ether macrocycles present considerable interest as both subunits possess unique properties, in particular in the scope of coordination chemistry. Different affinities to alkaline, alkaline earth and transition metals of porphyrins and crown ethers and the diversity of these ligands provided by the possibility to construct crown ethers with various void sizes and heteroatoms, as well as porphyrins with the desired substituents, allows to fine-tune the selectivity of the resulting molecule in complexation reactions. Multinuclear complexes of such can be efficient oxidation-reduction catalysts and be used in energy transformation materials.

In the current communication the advances in the chemistry of conjugates of porphyrins with crown ethers will be reviewed.

1. Пожарский А. Ф., Солдатенков А. Т. Молекулы-перстни — М.: Химия, 1993.
2. Alexander F. Pozharskii, Anatoly Soldatenkov, Alan Katrizky. Heterocycles in life and society. 2-nd ed., Wiley, 2011.
3. Pascale Even, Bernard Boitrel. Coord. Chem. Rev., 250 (2006), 519-541.
4. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Y., Guillard R., Stern C. Chem. Rev. 2009, 109, 1659-1713.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ЖИДКОСТЬ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

О.А. Райтман

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

Основные мотивы, которыми руководствуются исследователи при создании монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих макроциклические ионофоры – это разработка элементов, пригодных для сенсоров различного типа или моделирование процессов молекулярного распознавания в биосистемах. Однако для исследования таких процессов и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью. Одним из новых методов для изучения поведения макроциклических соединений иммобилизованных на твердых подложках является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Возможность этого метода *in situ* оценивать оптические константы, геометрию ультратонких пленок и некоторые другие физическо-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование спектроскопии ППР в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин.

В докладе представлены теоретические основы метода ППР и его особенности. Рассматривается сочетание спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса с электрохимическими методами исследования, при котором открываются широкие возможности для изучения биоэлектродокаталитических свойств ферментативных электродов, создания новых оптических биосенсоров на их основе, разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем. Кроме того, показана возможность использования спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров. Особое внимание будет уделено вопросам изучения методом ППР поведения различных классов макроциклических соединений при внешних воздействиях (комплексообразование, изменение электрохимического потенциала, УФ-облучение и т.п.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-93105 НЦНИЛ_a)

**СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

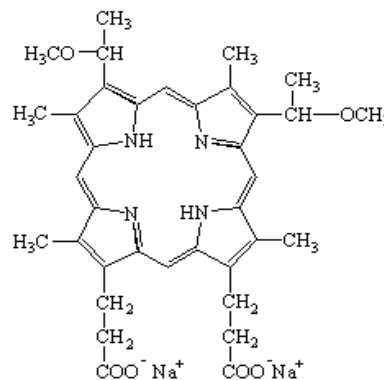
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ДИМЕГИНА НА АДСОРБЦИЮ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева.

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Электрохимическим методом исследуется влияние димегина (динатриевая соль 2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX) на анодное поведение низкоуглеродистой стали Ст3 и меди в боратном буфере pH 7.4, с добавкой 0,01 М NaCl.

Обнаружено, что при 5 мкмоль/л димегина на стали происходит снижение плотности тока пассивации и облагораживание потенциала локальной депассивации на 0.23 В, на меди уже при 10 мкмоль/л димегина наблюдается самопроизвольная пассивация.



Способность димегина ингибировать растворение железа и меди связана с его адсорбцией на поверхности электродов, которая была изучена на окисленной поверхности железа, стали и меди эллипсометрическим методом.

Изотерма адсорбции димегина на пассивных металлах описывается уравнением Тёмкина (Табл.).

Табл.

Металл	$E, \text{ В}$	Фактор энергетической неоднородности поверхности, f	Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0$), кДж/моль
Железо	$E = 0.2 \text{ В}$	1.0 ± 0.1	43 ± 2.6
Ст3	$E = 0.2 \text{ В}$	2.2 ± 0.3	51 ± 2.5
Медь	$E = 0.0 \text{ В}$	3.4 ± 0.24	56 ± 2.8

Димегин является не только ингибитором анодного растворения железа и меди, но и способен модифицировать их поверхность, увеличивая последующую адсорбцию на ней 1,2,3-бензотриазола при разных степенях заполнения $\theta = 0.10-1.0$ им поверхности. Зависимость ($-\Delta G_a^0$) и фактора неоднородности поверхности (величина f в изотерме Темкина) от степени заполнения θ преадсорбированного димегина на окисленной поверхности железа и меди проходит через максимум.

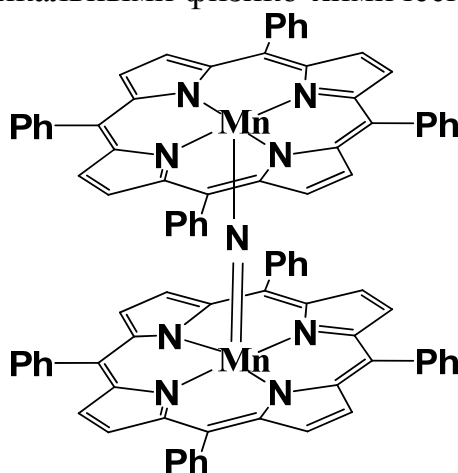
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА НИТРИДОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.С. Стариков, Е.С. Агеева, Е.В. Кудрик, Т.А. Агеева.

НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7 alen6283@mail.ru

Марганец входит в состав многих важнейших ферментов, например, супероксиддисмутаза и каталаза. Поэтому изучению координационных свойств марганца в последнее время уделяется большое внимание. Важно отметить, что марганец содержащая каталаза содержит два катиона металла, связанных кислородным мостиком [1].

Ранее было показано что, нитригодимерные комплексы фталлоцианината железа обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления органических соединений пероксидами. Данные комплексы отличаются повышенной стабильностью и уникальными физико-химическим свойствами [2].



В связи с этим нами изучено взаимодействие MnNTPP с порфириновыми комплексами и показано что имеет место образование димерного комплекса. В докладе обсуждены физико-химические и спектральные свойства вновь полученного соединения. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о природе связей Mn-N-Mn в указанном комплексе.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ (№ 12-03-00563-а)

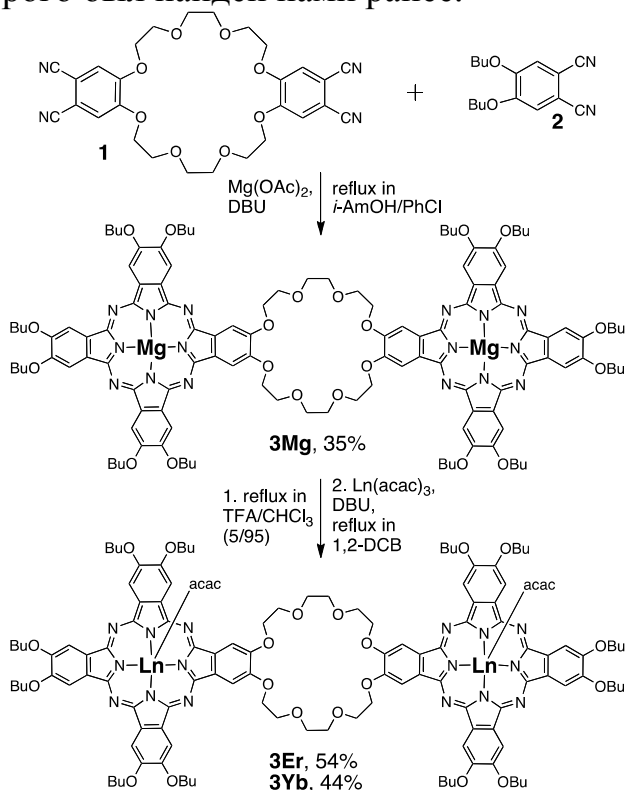
1. James W. Whittaker. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2012, **525**, 111–1202.
2. Alexander B. Sorokin, Evgeny V. Kudrik and Denis Bouchu. *Chem. Commun.*, 2008, 2562-2564.

КОМПЛЕКСЫ ЭРБИЯ(III) И ИТТЕРБИЯ(III) С ДИМЕРНЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ, СВЯЗАННЫМ ФРАГМЕНТОМ 24-КРАУН-8

К.П. Бирин, Е.В. Исанбаева, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

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

Сочетание нескольких координационных центров в молекуле, связанных конформационно-лабильным фрагментом, открывает возможности для направленного конструирования политопных рецепторных систем. Способность некоторых ионов лантанидов проявлять собственную f-люминесценцию в комплексах с тетрапиррольными лигандами^[1] в сочетании с дитопностью лиганда создает предпосылки для управления фотофизическими характеристиками комплексов, создавая в молекуле 2 f-люминесцентных центра. Задачей данной работы была разработка метода синтеза комплексов лантанидов с димерным фталоцианином, связанным фрагментом 24-краун-8, удобный метод синтеза которого был найден нами ранее.^[2]



Конденсация смеси фталонитрилов **1** и **2** и последующее деметаллирование димерного фталоцианината магния(II) **3Mg** приводит к свободному фталоцианину. Взаимодействие димерного фталоцианина с ацетилацетонатами лантанидов приводит к образованию комплексов с выходами 54% и 44% для **3Er** и **3Yb**, соответственно. В ЭСП полученных соединений наблюдается существенное уширение полос поглощения по сравнению с мономерными аналогами. Это может указывать на наличие внутримолекулярного динамического процесса, связанного с переходом молекулы из линейной в кофациальную конформацию. В спектрах ЯМР не наблюдаются сигналы резонанса протонов, в отличие от описанных мономерных аналогов, что также может быть следствием внутримолекулярной динамики. Изучение люминесцентных свойств полученных соединений является предметом дальнейших исследований.

Изучение люминесцентных свойств полученных соединений является предметом дальнейших исследований.

1. Smola S. S., Snurnikova O. V., Fadeyev E. N. et al. *Macroheterocycles*, **2012**, 5, 343–349.
2. Birin K. P., Chugunov V. N., Krapivenko A. A. *Macroheterocycles*, **2014**, 7, 153–161.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-90418_Укр_а).

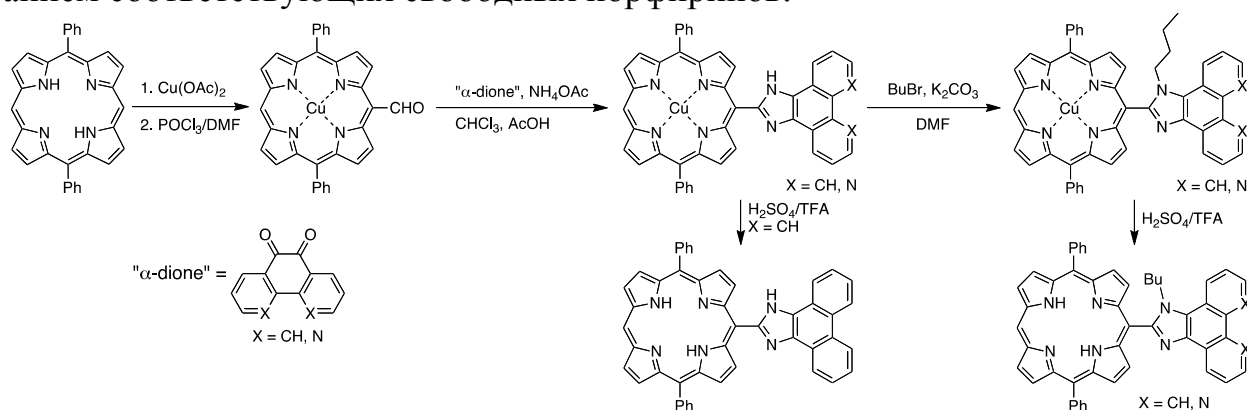
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МЕЗО-ИМИДАЗОЛИЛ ПОРФИРИНОВ

К.П. Бирин, И.А. Абдулаева, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

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

Функционализация порфиринов в различных положениях макроцикла представляет безусловно актуальную задачу. Реакция Вильсмаера-Хаака позволяет получать мезо-формилпорфирины, однако примеры дальнейшей модификации их формильной группы ограничены. Так, возможно ее восстановление,^[1] конденсация с СН-кислотными фрагментами,^[2] взаимодействие с реактивами Гриньяра.^[3] Ограниченность возможностей модификации мезо-формильной группы в порфириновом макрокольце связана с существенным снижением ее реакционной способности по сравнению с ароматическими альдегидами. Использование мезо-формилпорфиринов в качестве карбонильных компонент в синтезе гетероциклов к настоящему времени не описано.

Нами впервые показано, что 5-формил-10,20-дифенилпорфиринат меди(II) может выступать в качестве альдегидной компоненты в синтезе имидазолов по типу реакции Дебуса-Радзишевского. Взаимодействие исходных соединений в условиях кислотного катализа приводит к образованию имидазолил-замещенных порфиринатов меди(II). Эти соединения плохо растворимы в органических растворителях, однако их алкилирование под действием 1-бромбутана приводит к образованию растворимых бутильных производных. Общий выход двух стадий составил 83% в случае фенантрен- и 58% в случае фенантролин-замещенных порфиринов. Оба типа имидазолил-замещенных порфиринатов меди количественно демедалируются в кислой среде с образованием соответствующих свободных порфиринов.



1. Tkachenko N. V., Lemmetyinen H., Sonoda J., et al. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8834–8844.
2. Lee C.-W., Lu H.-P., Lan C.-M., et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1403–1412.
3. Dahms K., Senge M. O., Bakar M. B., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 2007, 3833–3848.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-272.2014.3).

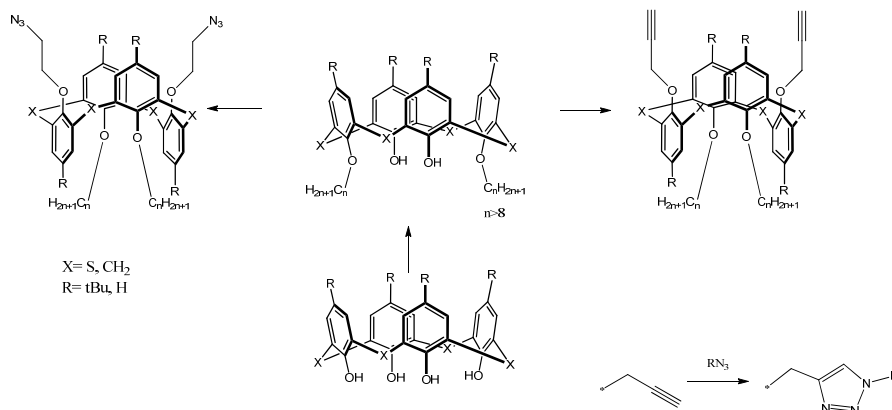
ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

В.А. Бурилов^а, Р.Р. Ибрагимова, Р.И. Нугманов, И.С. Антипин^{а,б},
А.И. Коновалов^б

^а ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова,
дом 80

Одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов в последние десятилетия является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Производные каликс[4]аренов с функциональными заместителями различной природы на нижнем ободе представляют большой интерес, поскольку наличие таких групп по разные стороны плоскости макроцикла в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* или *частичный конус* позволяет получить молекулы, обладающие комплексом функций: распознаванием различных субстратов с одной стороны и способностью к связыванию с поверхностью различных носителей.



В рамках выполнения данной работы нами показано, что производные классического каликс[4]арена, содержащие длинноцепочечные алкильные и пропаргильные фрагменты, удастся получить лишь в стереоизомерной форме «*частичный конус*». В случае *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена желаемые производные, содержащие длинноцепочечные алкильные заместители и фрагменты, необходимые для использования в клик-реакциях (алкинильные/азидные) успешно получены в стереоизомерной форме «*1,3 – альтернат*» в условиях реакции Мицунобу. На основе полученных прекурсоров синтезированы новые триазол-содержащие амфифильные тиакаликсарены и изучено комплексобразование некоторых из них с ионами лантанидов в мицеллярных средах.

Благодарим за финансовую поддержку грант РФ № 14-13-01151.

СЕЛЕКТИВНОЕ СНЯТИЕ БЕНЗИЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ В ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ НИТРО- И БЕНЗИЛОКСИ-ГРУППЫ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ГИДРИРОВАНИЯ

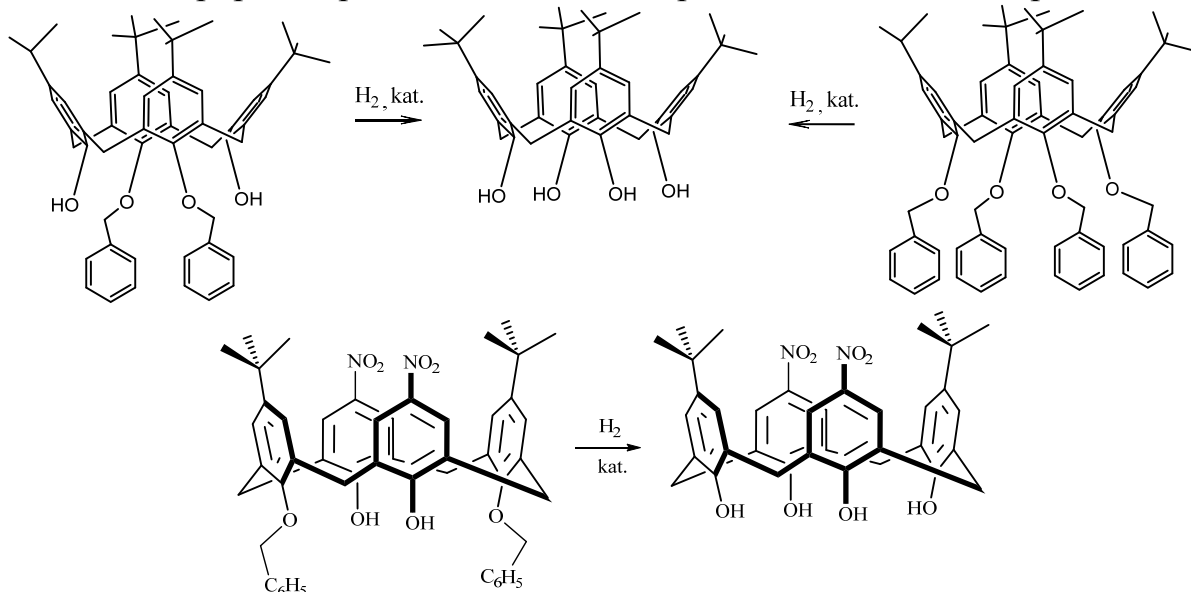
А.М. Валяхметова^а, В.А. Бурилов^а, И.С. Антипин^{а,б}, А.И. Коновалов^б

^а ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80

Каликсарены являются основным классом органических макроциклических соединений, которые изучаются в области макроциклической и супрамолекулярной химии. Благодаря способности образовывать комплексы типа "гость-хозяин" производные каликс[4]арена с успехом используются в качестве селективных экстрагентов и молекулярных рецепторов. Каликс[4]арены являются ключевыми "строительными блоками" для конструирования новых типов пространственно организованных структур, в частности, создания молекулярных трубок, селективных комплексообразователей, лекарственных препаратов.

В рамках данной работы был разработан метод селективного гидрирования производных каликс[4]арена, содержащих нитро- и бензилокси- группы, в проточном микрореакторе с использованием различных катализаторов.



Благодаря достаточно широкому интервалу температур и давлений нами были подобраны оптимальные условия для снятия бензильной защиты как на ди-, так и на тетра-замещенном *n*-трет-бутилкаликс[4]арене, а также была показана возможность селективного гидрогенолиза динитрозамещенного каликс[4]арена, содержащего нитрогруппы на верхнем ободе.

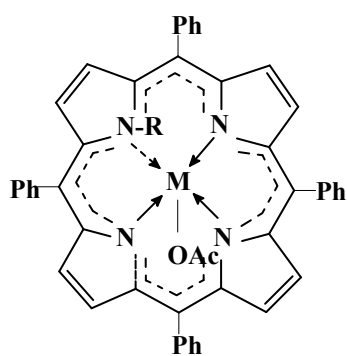
Благодарим за финансовую поддержку грант РФФИ № 14-13-01151

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕЖФАЗНОМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ¹

Ву Тхи Тхао¹, А.А. Азори́на¹, О.В. Шухто¹, С.С. Гусейнов²,
Н.М. Березина¹, М.И. Базанов¹, Д.Б. Березин¹

¹Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново-153000, Шереметевский пр, 7; ² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново-153045, ул. Академическая, 1; E-mail: berezin@isuct.ru

Порфириноиды, один из NH-протонов координационного центра в молекулах которых замещен на объемистый заместитель R, по своему строению и реакционной способности принципиально отличаются от собственно порфиринов. Это вызвано, во-первых, выраженной неплоской структурой асимметрично замещенного (поляризованного) макроцикла, а во-вторых, его моноанионной природой, т.е. склонностью к стабилизации в составе комплексов ионов металлов в низших степенях окисления.



Несмотря на достаточно хорошую изученность N-замещенные металлопорфирины $\{(X)M(N-R)P\}$ ранее практически не рассматривались в качестве катализаторов химических процессов. Нами синтезированы комплексы N-метилтетрафенилпорфина ($R = Me$) с $Zn(II)$, $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$ и $Co(II)$, оценена их реакционная способность как в нейтральных растворах, так и в кислых средах, а также в политермических условиях – в процессах терморазложения и термоокислительной деструкции, исследована электрокаталитическая активность наиболее стабильных комплексов в реакции восстановления молекулярного кислорода.

Показано, что изученные металлокомплексы обладают невысокой кинетической устойчивостью, а их диссоциация протекает в DMSO уже в присутствии уксусной кислоты. Кроме того, некоторые комплексы подвергаются N-деалкилированию до соответствующих незамещенных MP как в растворе в присутствии оснований, так и в политермических условиях, что подтверждается спектрально. Оказалось, что наилучшим соотношением электрокаталитической активности и термодинамической устойчивости обладает кобальтовый комплекс. Несмотря на то, что металл в его составе стабилизирован в степени окисления 2+, каталитическая активность комплекса оказалась выше, чем у многих ранее изученных кобальт-порфиринов. Подробный анализ экспериментальных данных приводится в докладе.

¹ Работа выполнена при поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 13-03-00557-а и 14-03-31232 мол_а.

ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ АЛЮМОФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ АДСОРБЦИЮ И ФОТОДИНАМИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НА БИСЛОЙНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ.

А.Н. Гаврильчик, В.С. Соколов, Ю.Г. Горбунова

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., дом 31, стр. 4, Москва, 119071

Изучены адсорбция и фотодинамическая активность фталоцианинов с различными боковыми заместителями на бислойной липидной мембране (БЛМ). Исследования проводились с помощью оригинального метода измерений разности граничных потенциалов БЛМ. Показано, что при уменьшении количества сульфогрупп эффективность адсорбции фталоцианинов возрастает. При адсорбции четырехжды и трижды сульфированного фталоцианинов на БЛМ появляется отрицательный поверхностный заряд, а при адсорбции моносульфированного фталоцианина, либо фталоцианина, у которого вместо боковых сульфогрупп имеются краун-кольца, на БЛМ регистрируется положительный заряд. При уменьшении числа сульфогрупп возрастала также фотодинамическая эффективность фталоцианинов, регистрируемая по скорости окисления молекул стироловых красителей ANEPPS – мишеней синглетного кислорода. Полученные результаты указывают, что эффективность фотосенсибилизаторов возрастает при увеличении глубины их адсорбции в гидрофобной области БЛМ.

Поддержано проектом Российского научного фонда № 14-13-01373.

СИНТЕЗ РЯДА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОБЕНЗО-15-КРАУН-5

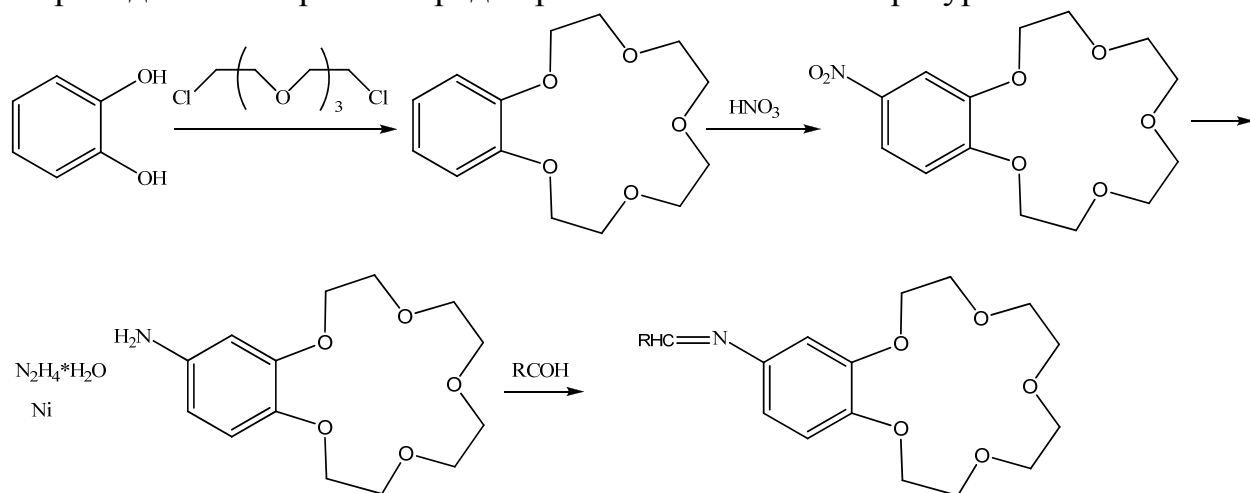
В.Н. Глушко, Н.Ю. Садовская, Л.И. Блохина

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

Краун-содержащие азометины являются эффективными соединениями, которые обладают выраженной способностью к комплексообразованию. Пристальный интерес к данным соединениям обусловлен возможностью использования их в качестве высокочувствительных, селективных сенсоров на катионы металлов, эффективных ингибиторов коррозии, антиокислительных присадок к маслам и топливам. Кроме того, имины являются биологически активными соединениями, их производные входят в состав ряда лекарственных средств и средств защиты растений.

Нами получен ряд азометиновых производных краун-эфиров, на основе ранее синтезированного нами бензо-15-краун-5 конденсацией пирокатехина с дихлоридом тетраэтиленгликоля в спиртовой среде в присутствии щелочного агента. Полученный затем 4-нитробензо-15-краун-5 восстановлен гидразин гидратом на Ni-катализаторе до 4-аминобензо-15-крауна-5, который являлся исходным продуктом для получения ряда оснований Шиффа.

Изучены особенности получения и выделения азометиновых производных 4-аминобензо-15-краун-5 и ряда альдегидов, а именно бензальдегида, 3-метоксибензальдегида, 4-метоксибензальдегида, 4-бифенилкарбоксальдегида. Синтез проводили в спиртовой среде при повышенной температуре.



Где R = C₆H₅-, CH₃OC₆H₅-, C₆H₅-C₆H₅-.

Полученные соединения охарактеризованы по результатам комплекса физико-химических методов исследования: ИК-, хроматомасс-спектрометрии, СНN-анализа, ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И АНИОНА



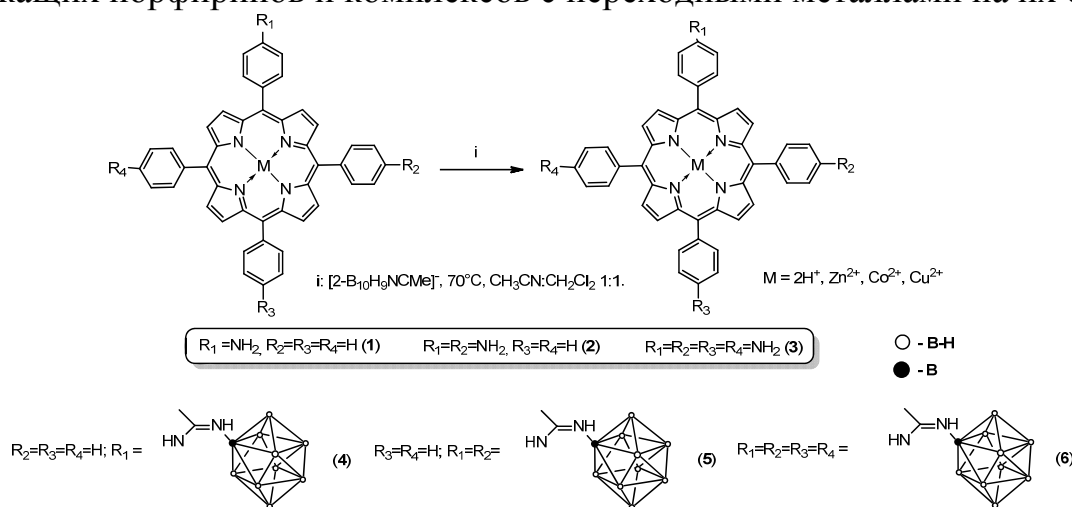
А.П. Жданов¹, К.А. Жданова², А.В. Ежов², Н.А. Брагина²,
К.Ю. Жижин¹, А.Ф. Миронов².

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, ГСП-1 Москва В-71, Ленинский просп., 31, zhdanov@igic.ras.ru

²Московский государственный университет тонких химических технологий
119571, г. Москва, Вернадского пр., 86, n.bragina@mail.ru

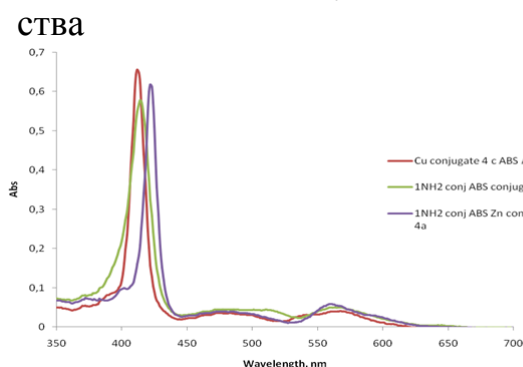
Поиск эффективных сенсibilizаторов для ячеек Гретцеля (DSSC) является важной научной задачей. В связи с этим нами был осуществлен синтез конъюгатов на основе порфиринов и кластерных анионов бора.

На основе реакций нуклеофильного присоединения к нитриллиевому производному *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NCSMe]^-$ был получен ряд бор-содержащих порфиринов и комплексов с переходными металлами на их основе:



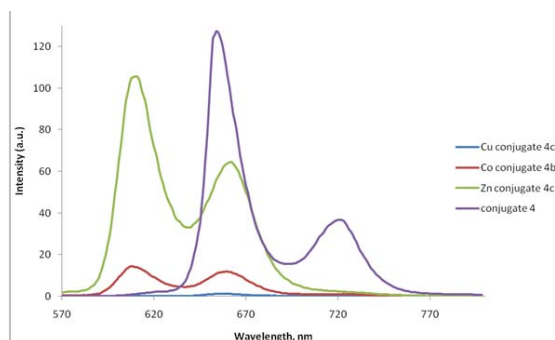
В подобных системах *клозо*-декаборатный анион играет роль «нестандартного» донора, кроме того высокая химическая и термическая стабильность борного фрагмента позволит повысить устойчивость конъюгатов к фотохимической деструкции.

Для всех полученных соединений были изучены фотофизические свойства



Электронные спектры поглощения соединений

4, 4a, 4c в CH_3CN ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)



Спектры флуоресценции 4, 4b, 4c

($\lambda_{ex}=420 nm$)

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 14-03-31789 мол_a и № 13-03-00525a).

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ РОДИЯ.

С.В. Зайцева¹, С.А. Зданович¹, О.И. Койфман^{1,2}

¹*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: svz@isc-ras.ru.*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Создание материалов и веществ на основе макрогетероциклических соединений, обладающих практически значимыми свойствами, одна из важных задач современной химии. Изучение каталитических свойств макрогетероциклических соединений способствует разработке новых перспективных систем для тонкого органического синтеза, фармакологии, фармацевтики и энергосберегающих технологий.

Интерес к порфиринам металлов платиновой группы связан, прежде всего, с их способностью выступать в качестве катализаторов широкого спектра важных химических процессов. Большинство каталитических и ферментативных процессов в присутствии макроциклических соединений сопровождаются координацией ими субстратов различной природы. Поэтому в данной работе, в рамках продолжающихся исследований координационных свойств порфиринов металлов платиновой группы, изучена реакция 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина родия и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина родия с органическими субстратами (L) (L= имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, диэтиламин) в бензоле. Получены термодинамические характеристики процесса образования самособирающейся системы на основе исследуемых соединений. Определен состав самособирающихся систем. Дана сравнительная оценка их устойчивости. Показано, что значение константы равновесия увеличиваются с ростом основности субстрата. Установлено, так же, влияние природы заместителей и степени деформации макроцикла на координационные свойства порфиринов родия.

Для прогнозирования процесса самосборки и определения изменения степени деформации макроцикла порфиринов родия в результате химического взаимодействия с биологически активными субстратами проведен квантово-химический расчет изолированных молекул участников и продуктов реакции. Получены их геометрические и энергетические характеристики. Отмечено наличие стерических напряжений молекул исходных соединений и рост деформации макроцикла при образовании самособирающегося комплекса. Установлена хорошая согласованность между расчетными и экспериментальными данными.

Результаты работы представляют интерес для создания новых молекулярных систем, выступающих в роли активного компонента катализаторов различных биологических и технических процессов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00824-а

КОРДИНАЦИОННЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ ОСМИЯ

Е.Ю. Тюляева¹, С.А. Зданович¹, С.В. Зайцева¹, О.И. Койфман^{1,2}

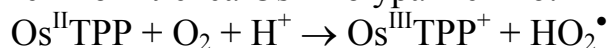
¹*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: svz@isc-ras.ru*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поиск и создание новых функциональных материалов и веществ не возможны без исследований структуры и свойств координационных соединений. Поэтому определение факторов влияющих на реакционную способность координационных соединений в различных процессах позволит расширить диапазон как теоретических, так и прикладных представлений о механизмах превращений в живой природе.

В рамках продолжающихся исследований порфиринов металлов платиновой группы были синтезированы тетрафенилпорфиринат осмия(II) (OsTPP) (ЭСП, CHCl_3 , λ_{max} , нм: 635.7 594.8, 551.5, 525 (плечо), 500.4, 406.3) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат осмия(II) ((CO)OsOEP). ЭСП (бензол; λ_{max} , нм (lg ϵ): 537.0 (4.33), 509.0 (4.25), 394.0 (5.30).

Спектрофотометрически изучена кинетика реакций окисления OsTPP в растворах кислот: HOAc (уксусная), H_2SO_4 , HOAc–7÷9M H_2SO_4 . Установлено, что в аэрированных смешанных растворителях HOAc– H_2SO_4 при температурах 346÷352 К имеет место реакция окисления комплекса по атому металла с образованием комплекса Os^{III} по уравнению:



Реакция идет с нулевой энергией активации. Причиной высокой стабильности комплекса Os^{II} является наличие прочных σ -связей M-N и дативных π -связей прямого и обратного направлений, благодаря электронной конфигурации d^6 и стремлению принять или отдать электрон для образования стабильной d^5 -конфигурации.

Исследованы координационные свойства порфиринов осмия в реакции с биологически активными субстратами (L= имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, диэтиламин, пиперидин, пиридин). Получены количественные характеристики равновесного процесса образования донорно-акцепторных комплексов. Ограниченно-логарифмическим методом определен состав этих комплексов. Установлено влияние природы субстрата и порфиринового лиганда на их устойчивость.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00824-а

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ μ-НИТРИДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА(IV) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СУБСТРАТАМИ

С.В. Зайцева¹, С.А. Зданович¹, Е. В. Кудрик, О.И. Койфман^{1,2}

¹*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: svz@isc-ras.ru.*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Создание биомиметических систем моделирующих биологические и технические процессы является одним из важнейших направлений в развитии современной химии. В качестве активного компонента такой системы могут успешно выступать тетрапиррольные комплексы переходных металлов. В рамках биомиметического подхода остается актуальным изучение влияния строения и состава искусственной системы на ее каталитические свойства и возможные превращения в ходе химической реакции.

С этой целью был изучен процесс образования молекулярных комплексов μ-нитриходимерного фталоцианина железа (IV) (Cl)(PcFe)₂N с биологически активными субстратами (L = диэтиламин (Et₂N), имидазол (Im), 1-метилимидазол (1-MeIm), 2-метилимидазол (2-MeIm), пиридин (Py)), выступающими в роли источников электронов, в бензоле при 295К. Использование этих органических оснований связано с тем, что большинство из них проявляют бактерицидные, противоопухолевые, противоишемические, антиаллергические и гербицидные свойства. Эти субстраты могут легко образовывать комплексы с ионами переходных металлов. Координация оснований на атоме металла может существенно повлиять на биологическую и каталитическую активность как их самих, так и молекулярного комплекса в целом.

Установлено, что реакция μ-нитриходимерного фталоцианина железа (IV) с биологически активными субстратами проходит через стадию координации с последующим одноэлектронным восстановлением координированным N-основанием. Получены кинетические характеристики процесса. Установлена линейная зависимость скорости восстановления от основности субстрата. Определен состав и ан сравнительный анализ устойчивости молекулярных комплексов, образующихся в ходе реакции. Показано, что с ростом основности субстрата увеличивается значение константы равновесия донорно-акцепторного взаимодействия μ-нитриходимерного фталоцианина железа (IV) с субстратами.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-03-91054.

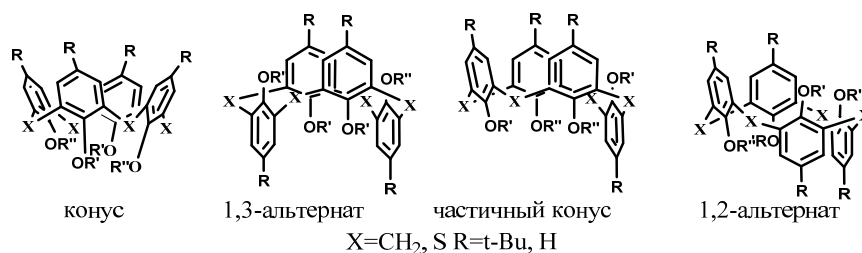
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ П-ТРЕТ- БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ И АЛКИНИЛЬНЫЕ/АЛКИЛАЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И КЛИК-РЕАКЦИИ

Р.Р. Ибрагимова^а, Р.И. Нугманов^б, В.А. Бурилов^а, И.Р. Набиуллин^а,
С.Е. Соловьева^б, И.С. Антипин^{а,б}

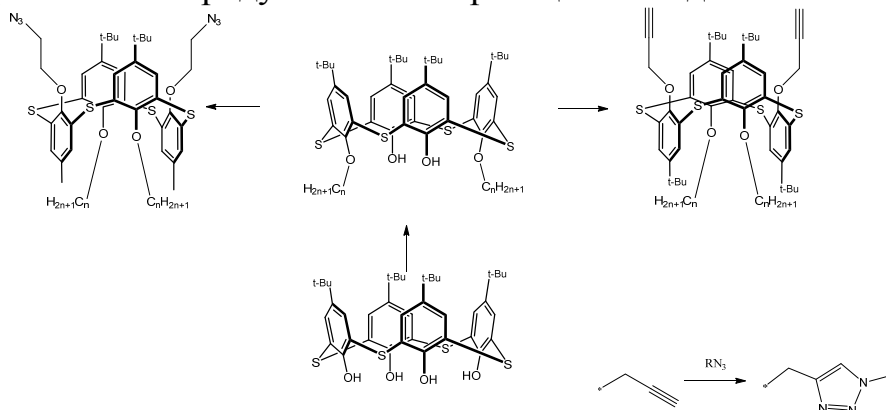
^а ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008,
г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80

Одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов в последние десятилетия является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Благодаря своим особенностям производные (тия)каликсаренов находят применение в качестве молекулярных рецепторов, комплексообразователей, компонентов молекулярных устройств. Наличие фенольных групп на нижнем ободе (тия)каликсаренов открывает широкие пути для их дальнейшей функционализации. Производные каликс[4]аренов с функциональными заместителями различной природы на нижнем ободе представляют большой интерес, поскольку наличие таких групп по разные стороны плоскости макроцикла в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* или *частичный конус* позволяет получить молекулы, обладающие комплексом функций: распознаванием различных субстратов с одной стороны и способностью к связыванию с поверхностью различных носителей.



В последние годы активно развиваются методы блочного синтеза с применением «клик» - реакций- азид-алкин циклоприсоединения. Данный подход открывает широкие перспективы получения рецепторных молекул на платформе каликсарена. В рамках данной работы нами были получены новые соединения, содержащие длинноцепочечные алкильные и алкинильные/алкилазидные фрагменты и продукты «клик»-реакций с азидами/алкинами.



Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНАТОВ Ln(III): 4f-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

С.С. Смола¹, О.В. Снурникова¹, Н.В. Русакова¹, Ю.Г. Горбунова^{2,3},
А.Ю. Цивадзе^{2,3}, Г.Л. Камалов¹

¹ Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 65080, Украина, gerbert_kamalov@ukr.net

² ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, tsiv@phycbe.ac.ru

³ ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, yulia@igic.ras.ru

Актуальность исследований 4f-люминесценции ионов Ln(III) в ближней ИК-области обусловлена перспективами ее использования в новейших технологиях, прежде всего в биомедицине [1-2]. Органические лиганды в координационных соединениях выполняют роль «антенн», позволяющих существенно повысить эффективность люминесцентных характеристик на их основе. В качестве перспективных лигандов-хромофоров исследуются такие макрогетероциклы как порфирины, фталоцианины, порфиразины и корролы, благодаря наличию характеристического для них светопоглощения и излучения в достаточно широком оптическом диапазоне спектра, а также бензимидазо-краун-эфиры, донорные центры которых, в зависимости от топологии полости, могут образовывать как гомо-, так и гетероядерные комплексы.

В докладе приводится детальный анализ фотофизических характеристик моно-, двух- и трехпалубных фталоцианинатов Er(III), Yb(III) и Lu(III). Оценены значения квантовых выходов и вероятностей молекулярной флуоресценции и интеркомбинационной конверсии соединений. Для сэндвичевых фталоцианинатов Er(III) и Yb(III) впервые обнаружена 4f-люминесценция в ближнем ИК-диапазоне в области 1540 нм и 980 нм, соответственно [3]. Установлено, что 4f-люминесценция ионов Yb(III) реализуется также в случае монофталоцианината. Предложены варианты механизма переноса энергии возбуждения.

Благодарность: Работа выполнена в рамках совместного украинско-российского проекта Государственного фонда фундаментальных исследований НАН Украины (№ П.4.14(362)) и Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-90418_Укр_а).

1. Eliseeva, S.V.; Bünzli J.-C. *G.Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189.
2. Bulach, V.; Sguerra F.; Hosseini M.W. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1468.
3. Smola S.S.; Snurnikova O.V., Fadeyev E.N., et al. *Macroheterocycles*, **2012**, 5, 343.

SYNTHESIS OF DIBENZO[4-(α -THIENYL- AND α -PYRROLYL)PYRIDO]AZA-14-CROWN-4-ETHERS

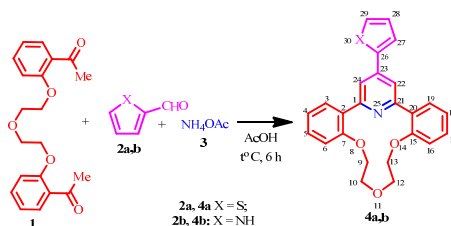
V.E. Kotsuba¹, T.H. Hieu², N.M. Kolyadina¹, V.V. Davydov¹

¹Peoples' Friendship University of Russia, 117198 Ordzhonikidze str. 3, Moscow

²Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 136, Hanoi, Vietnam

email: vasilyk@yandex.ru

Synthesis of azacrown ethers annulated with small heterocycles attracts the interest of scientists, for such molecules can gain enhanced properties, including biological activity. We had earlier obtained several γ -phenylpyridine azacrown derivatives which exhibited cytotoxicity to several cancer cell lines. Therefore, we decided to synthesize a batch of analogs bearing other aryl groups in γ -position. Here we report the successful synthesis of thiophenyl and pyrrol derivatives. Condensation of 2-formylthiophene (**2a**) or 2-formylpyrrol (**2b**), with 1,4-bis(2-acetylphenoxy)-3-oxapentane (**1**) and ammonium acetate (**3**) was conducted under heating (reflux for 6 h in acetic acid in air). The expected aza-14-crown-4 ethers (**4a,b**) were isolated in good yields.



The structures of the products (**4a,b**) were determined by NMR, MS and IR spectrometry and X-ray analysis. The assumed reaction mechanism is a domino-type reaction involving Michael additions, aldol condensation, dehydration and, finally, oxidation with the formation of the pyridine ring.

The PASS software, designed to predict biological activity of novel substances, estimated that compounds (**4a,b**) could possess valuable bioactivities such as imidazoline receptor agonist, membrane permeability inhibitor and phobic disorders treatment with ~70% probability.

The current research was conducted in accordance with PFUR research projects plan (021220-1-174, state registry number 01201154188).

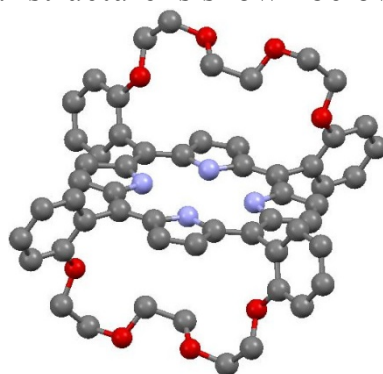
Equipment of Joint Research Center “Physico-Chemical Analysis Methods” of PFUR was used in the current study.

SOME COORDINATION PROPERTIES OF A NOVEL CROWN-FUSED TETRAPHENYLPORPHYRIN

V.E. Kotsuba, N.M. Kolyadina, G.M. Drogova, V.V. Davydov

*Peoples' Friendship University of Russia, 117198 Ordzhonikidze str. 3, Moscow
email: vasilyk@yandex.ru*

In the course of the ongoing studies of crown-fused nitrogenous heterocycles we successfully obtained a crown ether derivative of tetraphenylporphyrin. The possible geometrical isomers with various positions of crown subunits are: *cis* $\alpha\alpha$ -strapped, *cis* $\alpha\beta$ -strapped and *trans*-strapped. One of the isomers was isolated in a chromatographically pure form and its molecular structure was determined. According to the performed X-ray structure study, the isolated isomer (**1**) presents the *cis* $\alpha\beta$ -strapped geometry (with crown linkers on the opposite sides from the tetrapyrrolic macrocycle plane). The molecular structure is shown below.



Complex formation of several d-metal cations (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{+}) with (**1**) was also studied. The reactions were performed in dilute water-acetonitrile solutions acidified with TFA and in concentrated solutions in AcOH and DMF. The metal-ligand ratio of 1:1 in the formed complexes was confirmed by LCMS analysis. The UV/vis spectra of the obtained complexes are typical for tetraphenylporphyrin species.

We also managed to obtain a single crystal of porphyrin (**1**) lithium salt and performed X-ray analysis of it as well. It is known that porphyrinates of alkaline metals require strong bases to obtain and are quite unstable to solvolysis. However, in our case the only possible source of lithium was sodium carbonate which according to various manufacturing specifications can contain $\sim 10^{-3}\%$ lithium carbonate. This can indicate a great selectivity of coordination of (**1**) and we are continuing to study the matter.

The current research was conducted in accordance with PFUR research projects plan (021220-1-174, state registry number 01201154188).

Equipment of Joint Research Center "Physico-Chemical Analysis Methods" of PFUR was used in the current study.

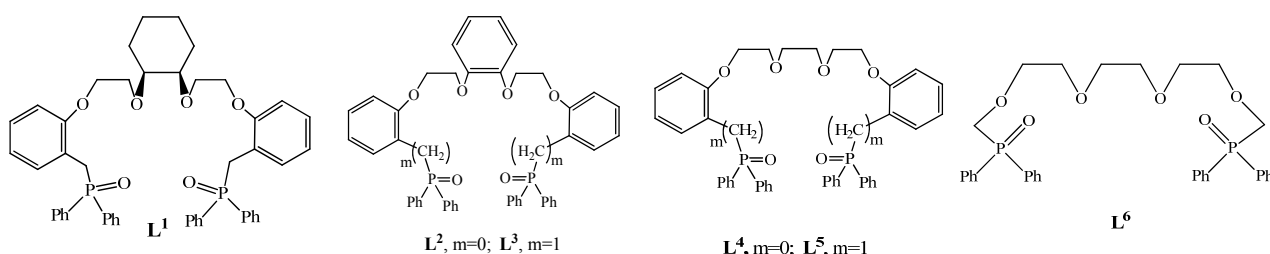
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Е.С. Криворотько¹, Е.Н. Пятова¹, И.С. Иванова¹, И.Н. Полякова²,
В.Е. Баулин¹, А.Ю. Цивадзе¹.

¹ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумки-
на РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

² ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. А.Н. Курнакова
119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С целью изучения влияния структурных особенностей на комплексообразующую способность фосфорилподандов, содержащих три этиленгликолевых фрагмента, синтезирован ряд потенциально гексадентатных соединений $L^1 - L^6$.



Измерены константы устойчивости ($\lg K$) полученных соединений с 2,4-динитрофенолятами щелочных металлов в смешанном растворителе ТГФ:СНСl₃ (4:1 по объему) при 25 °С потенциометрическим методом. Установлено, что в ряде случаев, значения $\lg K$ для катиона Li⁺ превышают аналогичные величины для известных краун-эфиров. Получены монокристаллы [Cd(L²)₂(H₂O)₂][Cd₂I₆], CdI₂·L³, [CdL³Br₂]·C₂H₅OH, [LiL⁴]ClO₄, LiI·L⁵·H₂O и Nd(NO₃)₃·L⁶, сделаны выводы о составе и строении синтезированных металлокомплексных соединений выполнены на основании данных элементного анализа, ИК-спектров, результатов РСА и ДТА. На основе полученных соединений разработаны полимерные пластифицированные мембраны для ионоселективных электродов (ИСЭ), исследованы их электроаналитические параметры. Коэффициенты потенциометрической селективности определены модифицированным методом отдельных растворов. Установлено, что L¹-L⁵ обладают потенциометрической селективностью к ионам лития, натрия и свинца в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-03-00991-а и № 11-03-00509.

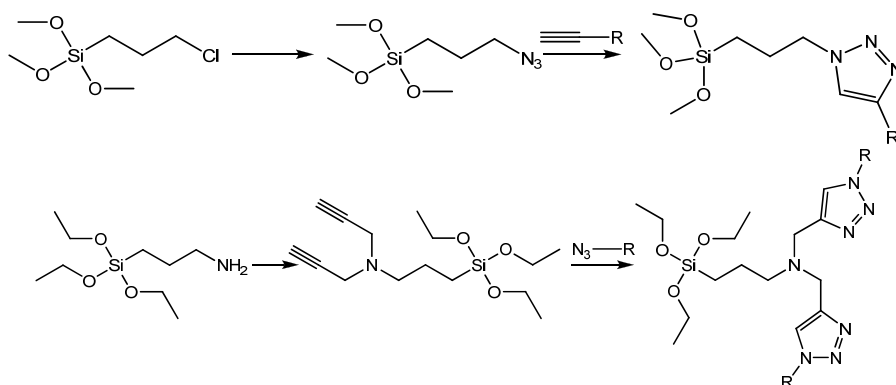
НОВЫЕ ТРИАЛКОКСИСИЛАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ФРАГМЕНТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

А.Т.Латыпова^а, В.А. Бурилов^а, А.Р.Мухаметшина^б, Р.И.Нугманов^{а,б},
И.С. Антипин^{а,б}.

^аФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008,
г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

^бИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80
albinka2491@mail.ru

Силикатные наночастицы, допированные люминофорами, представляют большой интерес благодаря возможности их применения в роли различных сенсоров. Для применения полученных частиц в качестве люминесцентных сенсоров на катионы металлов необходимым условием является функционализация их поверхности хелатными фрагментами для эффективного связывания катионов. Нами был осуществлен синтез новых триалкоксисиланов с хелатными фрагментами, способными связывать катионы переходных металлов. Для синтеза широкой серии триалкоксисиланов мы использовали клик-химию(азид-алкиновое циклоприсоединение). Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом современных физических методов исследования. Кроме того, были разработаны оптимальные методы ковалентной функционализации люминесцентных наночастиц полученными триалкоксисиланами. Иммунизация полученных триалкоксисиланов была подтверждена методами ИК спектроскопии и динамического светорассеяния.



Выражаем благодарность гранту РФФИ № 14-03-31235 за финансовую поддержку.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КРАУН- И БЕНЗАТИАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО БИТИОФЕНА С КАТИОНАМИ МАГНИЯ

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

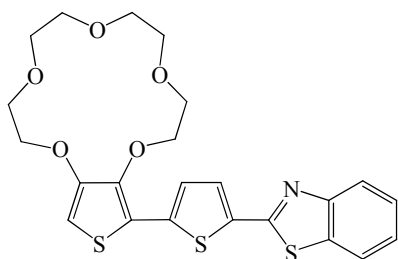
^a Химический факультет, Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 119992 Москва, Россия

^b Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, ул. Вавилова 28, 119991, Москва, Россия

Молекулярные сенсоры обрели большую популярность среди исследователей благодаря возможности использовать их для разработки новых эффективных методов биохимического анализа и мониторинга окружающей среды. Производные тиофена обладают разнообразными свойствами, которые могут быть использованы при построении сенсоров: яркие оптические характеристики, обратимое электрохимическое поведение, способность к электронной проводимости. Привлекательной идеей является разработка соединений, которые демонстрируют различные типы откликов при связывании катионов металлов и поэтому могут быть использованы для детектирования катионов металлов несколькими аналитическими методами. Подобные соединения называются мультипараметрическими сенсорами.

Сочетание фрагментов бензотиазола и тиофена в составе молекулы приводит к получению соединений с хорошими оптическими и электрохимическими характеристиками. Введение координирующего центра, сопряженного с хромофорной системой молекулы, позволяет создавать мультипараметрический сенсор, в котором связывание катионов металлов по центру координации вызывает изменение как оптических, так и электрохимических характеристик. Процесс комплексообразования полученного соединения был проанализирован с помощью методов спектрофотометрического титрования, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и электрохимии. Было показано, что катионы магния образуют комплекс с полученным лигандом по краун-эфирному фрагменту состава 1:1 «инклюзивного» типа с константой $\log K_{11} = 2,13 \pm 0,04$.

Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом и свидетельствуют о том, что синтезированный лиганд является мультипараметрическим сенсором¹.



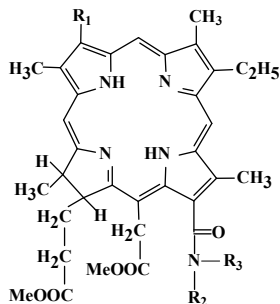
¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00707

13-(1)-N-МЕТИЛАМИДЫ ХЛОРИНА e_6 : СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ, АССОЦИАЦИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ¹

Д.Б. Березин¹, В.В. Макаров^{1,2}, О.В. Шухто¹, Т.А. Плотникова¹,
И.С. Тарабукина³, Д.В. Белых³

¹Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново-153000, Шереметевский пр, 7; ² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново-153045, ул. Академическая, 1; ³Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново-153000, Шереметевский пр., 9, ³Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук, Сыктывкар-167982, ул. Первомайская, 48; E-mail: berezin@isuct.ru

Соединения на основе хлорофилла (H_2Chl) обладают эффективным антибактериальным, антиоксидантным и фотосенсибилизирующим действием, что обуславливает их интенсивное исследование и перспективы применения в медицине. Доступными химически модифицированными производными H_2Chl являются 13-(1)-N-замещенные амиды хлорина e_6 (соед. I-IV), образующиеся относительно легко и с хорошими выходами при взаимодействии метилфеофорбида *a* с некоторыми алифатическими N-нуклеофилами. Особенности строения продуктов раскрытия циклопентанонного кольца позволяют надежно их идентифицировать (ЭСП, ¹H ЯМР).



I. $R_1 = Et$; $R_2 = Me$;
 $R_3 = H$, II. $R_1 = Et$;
 $R_2 = R_3 = Me$, III.
 $R_1 = Vin$; $R_2 = Me$;
 $R_3 = H$, IV. $R_1 = Vin$;
 $R_2 = R_3 = Me$

Одним из главных критериев применения модифицированных хлорофиллов является их гидрофильность. К сожалению, уже в водно-этанольной смеси изученные соединения подвергаются спектрально-фиксируемой ассоциации, которая, для соед. III в указанной системе протекает при содержании H_2O 68-91% (масс). Не только замена одного неполярного заместителя на другой, но и однократное замещение OMe -группы в положении 15-2 соед. III на гидрофильный фрагмент диэтиленгликоля практически не изменяет момент начала его ассоциации в системе «EtOH- H_2O ».

Кинетическое исследование реакции комплексообразования амидов хлорина e_6 (I-IV) с нитратом меди(II) в DMF показало, что введение электронодонорной N-метильной группы снижает скорость реакции в 1.5 раза, а при переходе к мезо-производным ($R_1 = C_2H_5$) амидов хлорина e_6 скорость образования комплекса уменьшается почти втрое, что указывает на положительное влияние сопряженной винильной группы (R_1) на поляризацию хромофора и активацию NH-связи в электронодонорной среде.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03- 00557-а).

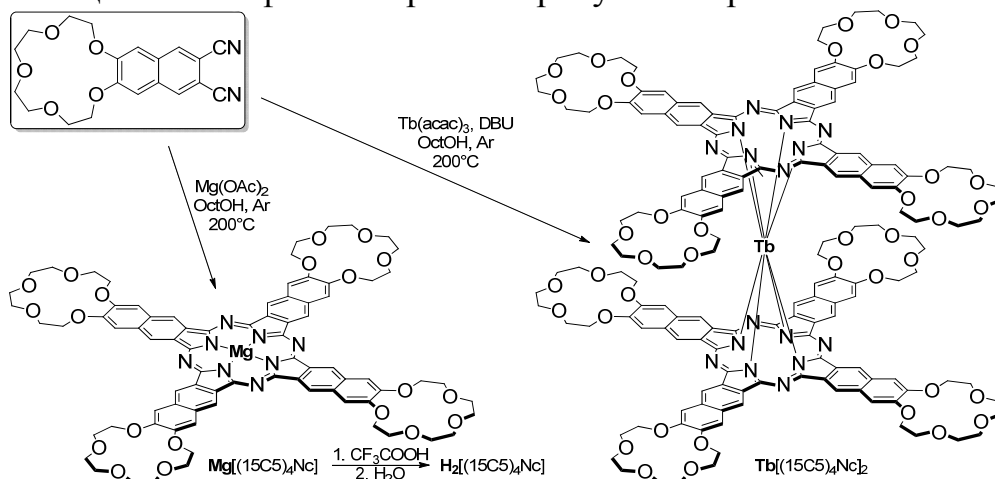
СИНТЕЗ ТЕТРА-15-КРАУН-5-НАФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Ф.А. Андреянов¹, А.Г. Мартынов¹, Е.А. Сафонова¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2},
А.Ю. Цивадзе^{1,2}

1. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, стр. 4,
Martynov.Alexandre@gmail.com.

2. ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, yulia@igic.ras.ru.

С целью получения новых фотосенсибилизаторов с поглощением в ближней ИК-области были исследованы реакции сборки нафталоцианинов из 15-краун-5-замещенного нафталонитрила в присутствии различных темплатов.



Было показано, что использование ацетата магния позволяет получить тетра-15-краун-5-нафталоцианинат магния $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]$ с выходом 35%, который может быть деметаллирован с образованием тетра-15-краун-5-нафталоцианина, $\text{H}_2[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]$, выделенного с выходом 50%. Использование в качестве темплата изоамилата лития приводит к образованию смеси продуктов с раскрытыми краун-эфирными макроциклами.

Использование ацетилацетоната тербия в качестве темплата приводит к образованию двухпалубного нафталоцианината $\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]_2$. Показано, что переход от бис-фталоцианината $\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ к бис-нафталоцианинату $\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]_2$ приводит к смещению максимума поглощения в ЭСП растворов в хлороформе из видимой (674 нм) в ближнюю ИК-область (770 нм) за счет расширения ароматической системы. Вместе с тем, бис-тетра-15-краун-5-нафталоцианинат $\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]$ характеризуется меньшей устойчивостью в условиях хроматографического разделения на Al_2O_3 по сравнению с фталоцианиновым аналогом $\text{Tb}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК-1606.2013.3 и РФФИ 13-03-12473 офи_м2.

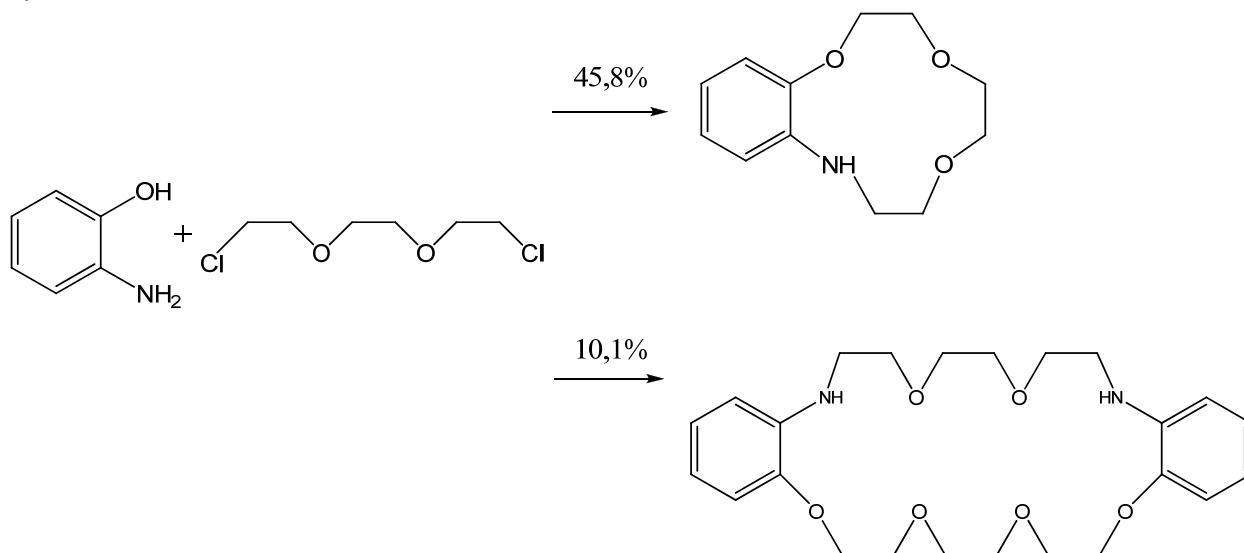
ОСОБЕННОСТИ ДВУХКОМПАНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ О-АМИНОФЕНОЛА И ДИХЛОРИДА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ. СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

В.Н. Глушко, Н.Ю. Садовская, Л.И. Блохина

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

Азакраун-соединения обладают сродством к катионам, таким как катионы тяжелых и переходных металлов. Они являются важным составным блоком при конструировании светочувствительных молекулярных устройств в сложных супрамолекулярных системах различного назначения.

Исследован технологически доступный метод синтеза бензоаза-12-крауна-4, основанный на конденсации о-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля с использованием в качестве темплатного агента гидроокиси натрия при повышенной температуре в спиртовой среде. Изучена кинетика процесса методом ГЖХ, определены содержания примесей и целевого продукта. Показано, что использование в качестве растворителя изопропилового спирта способствует более высокому выходу бензоаза-12-крауна-4 (45,8 %) в отличие от н-бутилового спирта, в среде которого выход целевого продукта составляет не более 21,9%. Установлено, что при проведении реакции в среде изопропилового спирта помимо бензоаза-12-крауна-4 образуется дибензодиаза-24-краун-8 в соотношении 4,5:1, в среде бутилового спирта дибензодиаза-24-краун-8 не образуется.



Полученный бензоаза-12-краун-4 имеет высокую степень чистоты - содержание основного вещества $\geq 99\%$ (по данным газо-жидкостной хроматографии), продукт охарактеризован по результатам комплекса физико-химических методов исследования: ИК-, хроматомасс-спектрометрии, СНН-анализа, ¹³С-ЯМР-спектроскопии, рентгено-структурного анализа. Также исследованы люминесцентные свойства данного соединения, максимум возбуждения обнаружен при длине волны 367 нм, максимум люминесценции - при длине волны 492 нм.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО АМИНОКРОТОНАТА И КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

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

Исследованы фазовые состояния смешанных монослоев дециловых эфиров ксантеновых красителей (родамина С, эозина, флуоресцеина) и амфифильного полимера - поли[карбоксиэтил-3(додецил)аминокротонат] CRODDA-AA, полученного в результате конденсации ацетоуксусного эфира и додециламина.

Посредством кривых зависимости поверхностного давления от молекулярной площади (π -А изотерм) было изучено поведение монослоев поликомплекса на поверхности раздела фаз вода-воздух в ванне Ленгмюра-Блоджетт. В качестве субфазы использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 М Ω /см. Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся по Y-типу методом вертикального лифта при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м. Концентрация красителя в мнослое была равна 10, 20 и 50 моль%. Спектры поглощения и флуоресценции измеряли на спектрометре CM2203.

Измерения изотерм показали, что кривая сжатия монослоя аминокротоната типична для жидкорастянутого состояния. Из изотермы при ее экстраполяции на нулевое давление определена предельная площадь, занимаемая мономерным остатком аминокротоната, которая равна 70 Å^2 . При добавлении красителя в монослой наблюдалось увеличение удельной молекулярной площади до 90 Å^2 с одновременным повышением давления коллапса пленок на поверхности раздела фаз.

Методом молекулярной механики проведен конформационный анализ молекул красителей и полимера в монослое. Установлено, что у молекул красителей хромофорная часть молекул красителей частично выходит из плоскости поверхности воды. Мономерное звено аминокротоната при сжатии монослоя наклонено к поверхности воды под некоторым углом.

Спектрально-люминесцентные измерения показали, что в спектрах поглощения смешанных ЛБ пленок ксантеновых красителей и полимера происходит длинноволновой сдвиг спектров с ростом концентрации красителя. Также появляется коротковолновое плечо, которое свидетельствует о наличии димеров красителя. Коротковолновый сдвиг спектров флуоресценции смешанных ЛБ пленок на основе красителей и аминокротоната свидетельствует об образовании димеров типа «сэндвич» с ростом количества молекул люминофора в пленке.

ПОЛИМОРФИЗМ 4-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНА

О.В. Суров, М.И. Воронова

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

Поиск материалов с уникальными сорбционными свойствами открывает новые возможности при разработке перспективных технологий хранения и разделения газов. Сорбенты с контролируемыми свойствами часто характеризуются сложным поведением, включающим структурные изменения в кристаллической решетке и динамические изменения на молекулярном уровне. Ключевой вопрос, который требует дальнейшего изучения, – как кристаллические материалы реагируют на циклические воздействия в процессах сорбции-десорбции, если они вызывают в твердом теле структурные изменения, и как кристаллическая структура «приспосабливается» к большим структурным изменениям, сохраняя свою целостность и протяженность.

4-Трет-бутил[4]каликсарен (*t*BC) – универсальное соединение-«хозяин», образующее клатраты или соединения включения с множеством разнообразных «гостей». Из большинства растворителей *t*BC кристаллизуется с образованием тетрагональных комплексов стехиометрии «гость»:«хозяин»1:1 или 1:2 (соответственно формы β_1 и β_2). В настоящее время хорошо известны два свободных от растворителя полиморфа *t*BC: плотная α -форма, полученная при кристаллизации из тетрадекана, и β_0 -форма с малым коэффициентом упаковки, полученная сублимацией в вакууме. При нагревании комплексов *t*BC с растворителями в зависимости от условий десольватации образуется или более плотная самоассоциированная α -форма, или менее плотная β_0 -форма. Экспериментально доказано, что α -форма является стабильной до температуры примерно 250⁰С. Выше этой температуры стабильной становится менее плотная β_0 -форма. Считается, что при охлаждении образующаяся β_0 -фаза не трансформируется в α -форму и является метастабильной при температурах ниже 250⁰С.

В работе впервые доказана обратимость полиморфного перехода $\beta_0 \rightarrow \alpha$, который происходит при охлаждении до 77 К, при этом промежуточной формой является свободная от «гостей» тетрагональная форма β_1 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-97513-р_центр_а).

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ФОРМ ИРИДИЙ(III)ПОРФИРИНОВ В АЭРИРОВАННЫХ ПРОТОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

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

Варьирование аксиального координационного места на центральном металле, влияющее на фотофизические свойства и на растворимость, и процессы переноса электрона, изученные для порфириноидов иридия(III) [1, 2], показывают, что эти соединения могут оказаться полезными в качестве окислительно-восстановительных катализаторов.

Реакцией комплексообразования между 5,10,15,20-мезо-тетрафенилпорфином (H_2TPP) и $(H_3O)_2IrCl_6$ в мольном соотношении 1:5 в среде кипящего фенола получен комплекс $(L)_2(X)Ir^{III}TPP$ ($X=Cl, OH$; L зависит от способа выделения), который охарактеризован методами УФ-вид, ИК и 1H ЯМР спектроскопии.

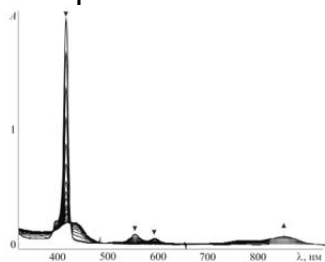


Рис.1. Изменение ЭСП $(L)_2(X)Ir^{III}TPP$ в лед. HOAc. $T=298K$ и $\tau, c: 0-900$

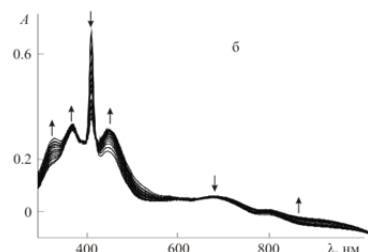
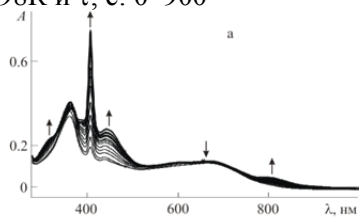
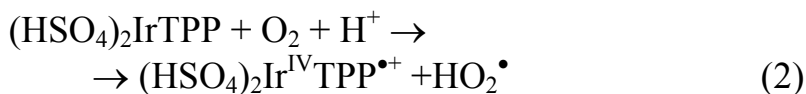
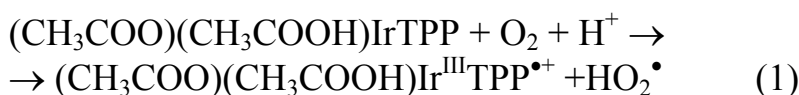


Рис.2. Изменение ЭСП $(L)_2(X)Ir^{III}TPP$ в 16.85M H_2SO_4 при $T=318K$ и $\tau (c): 0-960$ (а) и 1000-10000 (б)

В ледяной HOAc и 16.8–18.1M H_2SO_4 при $T=298K$ и выше $(L)_2(X)Ir^{III}TPP$ подвергается реакциям быстрого обмена лигандов и окисления с изменениями в ЭСП, представленным на рис. 1 и 2, с образованием π -катион-радикальных форм комплексов Ir^{III} (рис. 1) и Ir^{IV} (рис. 2) по уравнениям 1 и 2:



В докладе приводятся результаты количественного кинетического исследования реакций окисления комплексов Ir^{III} по макроциклическому лиганду и центральному катиону металла.

Работа выполнена при поддержке грантов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 и РФФИ, № 12-03-00697.

[1] J. H. Palmer *etc.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 7786–7787

[2] K. Koren *etc.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 1531–1534

ХИМИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ ПОДГРУППЫ ЛАНТАНА: ВЛИЯНИЕ АКСИАЛЬНОГО ЛИГАНДА

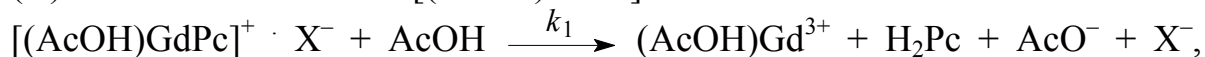
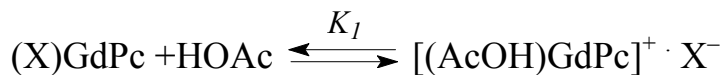
Е.Ю. Тюляева, Т.Н. Ломова

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

По реакции Li_2Pc с солями лантанидов в соотношении 1:3 в кипящем ДМСО получены с выходом около 90 % комплексы $(\text{X})\text{LnPc}$, где в качестве X, аксиального лиганда, были взяты Cl^- , Br^- , AcO^- , Ln, иона лантанида, - Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Pc, макроциклического лиганда, - дианион фталоцианина. В ряду лантанидов спектр в органических растворителях типа бензола (с Q полосой в области 670–700 нм и плечом при ~610 нм, полосой Core (B полоса) в области 330–390 нм и очень слабым поглощением при ~870 нм, не исчезающим при обработке бензольного раствора смесью ДМФА – гидразин гидрат) мало зависит от природы Ln^{3+} и X^- , что отличает его от аналогичных спектров двух- и трехпалубных комплексов LnPc_2 и Ln_2Pc_3 .

Представлены результаты исследования кинетики диссоциации комплексов с выделением макроциклического лиганда в зависимости от температуры, состава смешанного растворителя этанол - уксусная кислота и природы ацидолиганда. Установлено, что в зависимости от природы лантанида порядок реакции, всегда первый по концентрации комплекса, по концентрации AcOH принимает значения от 1 до 2 и может изменяться для одного и того же комплекса при изменении температуры. Предложены два возможных стехиометрических механизма диссоциации комплексов с лимитирующей элементарной реакцией между молекулой уксусной кислоты и комплексом, представляющим собой либо внутрикомплексную соль $(\text{X})\text{LnPc}$, либо внешнесферный комплекс $[(\text{HOAc})\text{LnPc}]^+\text{X}^-$ в зависимости от электронного строения катиона металла, прочности связывания аксиального лиганда и его *cis*-влияния на связи металла с макроциклом. Так, для реакции комплекса Gd:

$$-dC_{(\text{X})\text{GdPc}}/d\tau = kC_{(\text{X})\text{GdPc}} \cdot (C_{\text{AcOH}}^0)^2$$



медленно

$$-dC_{[(\text{AcOH})\text{GdPc}]^+ \cdot \text{X}^-} / d\tau = k_1 C_{[(\text{AcOH})\text{GdPc}]^+ \cdot \text{X}^-} \cdot C_{\text{AcOH}}$$

$$-dC_{[(\text{AcOH})\text{GdPc}]^+ \cdot \text{X}^-} / d\tau = -dC_{(\text{X})\text{GdPc}} / d\tau = k_1 \cdot K_1 \cdot C_{(\text{X})\text{GdPc}} \cdot (C_{\text{AcOH}})^2$$

$$k = k_1 \cdot K_1$$

Работа выполнена при поддержке грантов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 и РФФИ, № 12-03-00697. Авторы благодарят кандидата химических наук Л. Г. Андрианову за выполнение кинетического эксперимента.

КИНЕТИКА АКСИАЛЬНОЙ И ЭКВАТОРИАЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ СМЕШАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ ПОДГРУППЫ ИТТРИЯ

Е.Ю. Тюляева, Т.Н. Ломова

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

Комплексы (X)LnPc, где X - аксиальный лиганд Cl⁻, Br⁻ или AcO⁻, Ln - иона лантанида Dy³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ или Lu³⁺, Pc - дианион фталоцианина, синтезированы по реакции Li₂Pc с солями лантанидов в соотношении 1:3 в кипящем ДМСО в течение 80 минут. Выход комплексов около 90 %. ЭСП практически не изменяются в ряду лантанидов. Так, для (X)DyPc λ_{max} , нм:

Комплекс	Q(0,0)	Q(0,1)	B(Core)	Присутствует также очень слабое поглощение в ближней ИК области (~ 870 нм), не исчезающее при обработке бензольного раствора смесью ДМФА –
(Cl)DyPc	671	604	344	гидразин гидрат. Представлены результаты исследования кинетики диссоциации комплексов фталоцианина с выделением макроциклического лиганда в зависимости от температуры, состава смешанного растворителя этанол - уксусная кислота и природы ацидолиганда. Ниже представлены кинетические константы и порядки реакций по кислоте на примере комплекса Yb:
(Br)DyPc	669	604	342	
(AcO)DyPc	670	604	342	

гидразин гидрат. Представлены результаты исследования кинетики диссоциации комплексов фталоцианина с выделением макроциклического лиганда в зависимости от температуры, состава смешанного растворителя этанол - уксусная кислота и природы ацидолиганда. Ниже представлены кинетические константы и порядки реакций по кислоте на примере комплекса Yb:

Комплекс	T, K	$k \cdot 10^6$, с ⁻¹ ·моль ⁻² ·л ²	n	Как видно, имеет место переменный, в зависимости от температуры и природы X, порядок реакции диссоциации по концентрации кислоты, незначительно отличающийся от двух; порядок по концентрации комплекса строго равен 1. Для остальных комплексов порядок по концентрации AcOH принимает значения от 1 до 2 и может изменяться для одного и того же комплекса при изменении температуры. Закономерности кинетики диссоциации формируются под влиянием
(Cl)YbPc	298	0.0011		приблизительно одинаковой силы связывания аксиального и фталоцианинового лигандов, которую определяют сродство аксиального аниона к центральному атому и/или присутствие ковалентной составляющей от дативных π -взаимодействий Ln–N в связях с макроциклическим лигандом.
	333	0.285	2.27	
	343	0.950	2.08	
	353	4.31	1.72	
(Br)YbPc	298	0.0014		Работа выполнена при поддержке грантов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 и РФФИ, № 12-03-00697. Авторы благодарят кандидата химических наук Л. Г. Андрианову за выполнение кинетического эксперимента.
	333	0.381	2.06	
	343	1.52	1.81	
	353	5.78	1.54	
(AcO)YbPc	298	0.0010		- 87 -
	333	0.269	2.19	
	343	1.18	1.87	
	353	4.18	1.63	

приблизительно одинаковой силы связывания аксиального и фталоцианинового лигандов, которую определяют сродство аксиального аниона к центральному атому и/или присутствие ковалентной составляющей от дативных π -взаимодействий Ln–N в связях с макроциклическим лигандом.

Работа выполнена при поддержке грантов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 и РФФИ, № 12-03-00697. Авторы благодарят кандидата химических наук Л. Г. Андрианову за выполнение кинетического эксперимента.

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ КЛИК-ХИМИИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ НА ВЕРХНЕМ ОБОДЕ И ИХ КЛИК-РЕАКЦИИ С НЕКОТОРЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ.

Г.А. Фатыхова^а, В.А. Бурилов^а, Р.И. Нугманов^{а,б}, И.С. Антипин^{а,б},
А.И. Коновалов^{а,б}

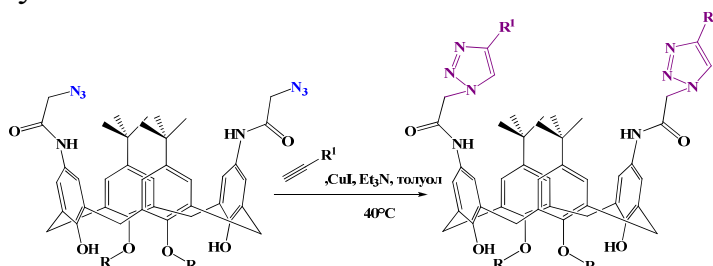
^аФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

^бИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80

E-mail:guselka777@mail.ru

Каликсарены заслуженно стали неотъемлемой частью супрамолекулярной химии [1]. Благодаря способности образовывать комплексы типа “гость-хозяин” производные каликс[4]арена с успехом используются в качестве селективных экстрагентов и рецепторов [2,3]. Применение каликсаренов может быть существенно расширено при использовании клик-реакций. Благодаря этим реакциям возможно легкое присоединение необходимых молекулярных блоков к каликсареновой платформе. Одна из наиболее часто используемых клик-реакций — азид-алкиновое циклоприсоединение, которое приводит к образованию триазолов. Зачастую данный процесс катализируется солями одновалентной меди, что позволяет увеличить скорость реакции на порядок и приводит к селективному образованию 1,4-изомеров.

В результате данной работы нами разработана методология синтеза производных каликс[4]аренов, содержащих азидацетиламинные фрагменты на верхнем ободе, а также получен ряд производных каликсаренов, содержащих на верхнем ободе триазольные фрагменты с использованием реакции азид-алкин циклоприсоединения. Полученные соединения могут выступать в роли полидентатных лигандов как для переходных металлов, так и для связывания органических молекул.



1. Mandolini, L. Calixarenes in action / L. Mandolini, R. Ungaro // London: Imperial College Press. – 2000. – p.272.
2. Li, G.-K. A highly efficient and selective turn-on fluorescent sensor for Cu²⁺ ion based on calix[4]arene bearing four iminoquinoline subunits on the upper rim. / G.-K. Li, Z.-X. Xu, C.-F. Chen, Z.-T. Huang // Chem. Comm. – 2008. – V.44. – Is.15. – p.1774–1776.
3. Liu, H. A new highly selective calix [4] arene-based fluorescent probe for Ca²⁺ / H. Liu, Y. Xu, B. Li, G. Yin, Z. Xu // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V.345. – Is.5–6. – p.395–399.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОГНОЗИРУЕМЫМ ТИПОМ МЕЗОМОРФИЗМА

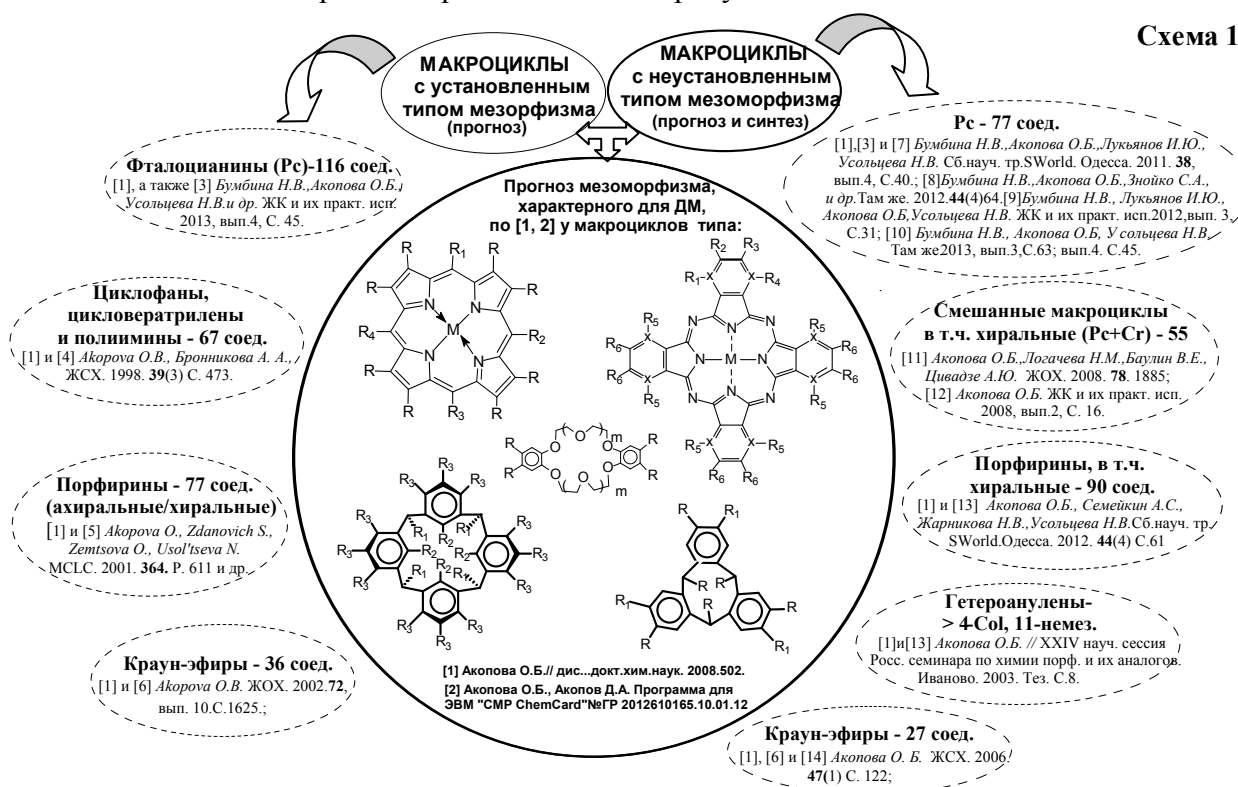
О.Б. Аكوпова

Ивановский государственный университет. НИИ Наноматериалов
Россия, 153025. Иваново, ул. Ермака, 39[#]

Макроциклы типа краун-эфиров и производных порфина относятся к объектам супрамолекулярной химии и привлекают к себе внимание ученых как перспективные наноматериалы. Наибольший интерес вызывают мезогенные макроциклы в силу их способности к самоорганизации. Однако синтез мезогенов с заданной надмолекулярной структурой является нетривиальной задачей, требует значительных материальных и временных затрат. Сокращение времени поиска и объема работ по синтезу новых макроциклов с определенным типом мезоморфизма можно достигнуть, используя достаточно простую и эффективную методику компьютерного моделирования, расчета и анализа молекулярных параметров (MP): K , K_c , K_p , K_s , K_{ar} , M_m , M_r , - единичных молекул [1]. Опыт исследований в этом направлении показал высокую прогностическую способность ($\geq 70\%$) этого метода при поиске дискотических мезогенов различного строения, в том числе производных краун-эфиров и порфина (схема 1). Проверка результатов прогноза проводилась синтезом отдельных представителей изученных серий соединений [1 – 14].

[#] Работа поддержана грантами Минобрнауки РФ для ИВГУ и РФФИ № 13-03-

Схема 1



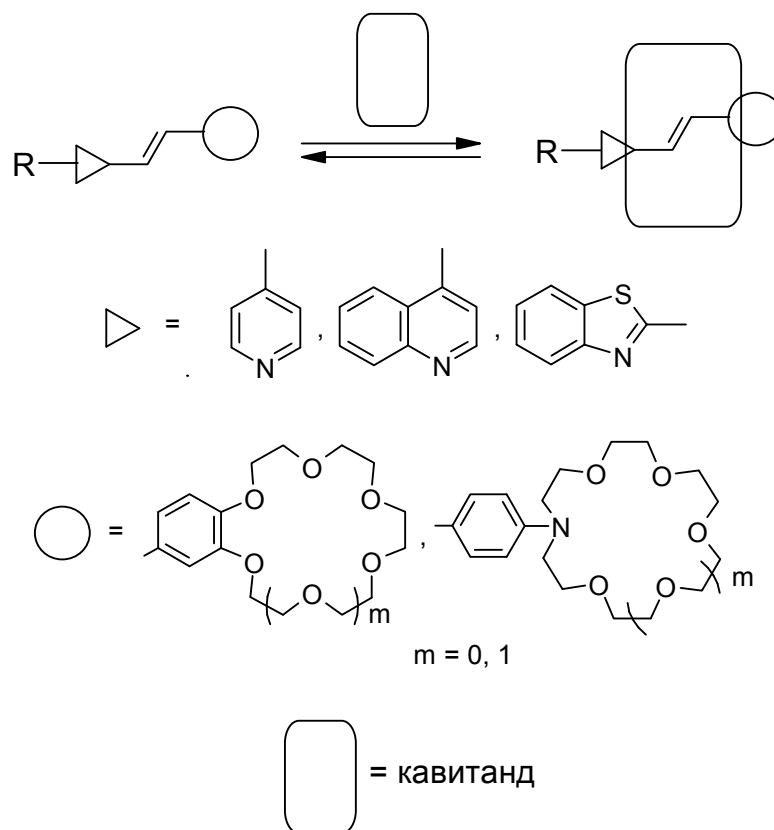
00481a

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОСБОРКИ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ С КАВИТАНДАМИ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

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

Центр фотохимии РАН,
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А-1.

Разработан синтез стирилгетероциклов и их четвертичных солей рядов пиридина, хинолина и бензотиазола. Было использовано два различных подхода: реакция конденсации четвертичных солей гетероциклических оснований с бензальдегидами или кватернизация нейтральных стирилгетероциклов.



Формирование комплексов включения между стирилгетероциклами и молекулами-кавитандами было исследовано различными спектральными методами. Устойчивость комплексов зависит от природы стирилгетероцикла, *N*-заместителей, а также размера полости молекулы-«хозяина».*

* Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и программы Президиума Российской академии наук.

SELF-ASSEMBLY OF WATER-SOLUBLE NANOPARTICLES BASED ON *P-TERT*-THIACALIX[4]ARENES WITH AMINO- AND DICARBOXYLIC ACIDS

E.A. Andreyko, P.L. Padnya, I.I. Stoikov

Kazan State University, A.M. Butlerov Chemical Institute, 420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, Department of Chemistry, Russian Federation
E-mail: melange2004@mail.ru

Molecular recognition of dicarboxylic and amino acids by synthetic receptors and self-assembled associates can be applied to mass transfer processes and various multicomponent industrial or biological separation systems. As a rule, during the interaction of macrocycles with target compounds by van der Waals forces, hydrogen bonds, electrostatic, interactions, solvophobic and hydrophobic effects, host-guest complexes, dimer associates and supramolecular aggregates can be observed. To construct these supramolecular structures, organic compounds (molecular building platform) should be modified with appropriate binding sites which are complementary to the guest structure. The modification of a macrocyclic platform by polyfunctional reagents is one of the most effective approaches to the synthesis of receptors able to supramolecular self-assembly. Thiacalix[n]arenes and calix[n]arenes are currently used as molecular building blocks.

In this work, the design of self-assembled supramolecular nanoparticles based on *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes tetrasubstituted by amine, amide, quaternary ammonium at the lower rim with EDTA, dicarboxylic and amino acids are described. New *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes containing amide, tertiary amine and ammonium fragments in *cone* conformation were chosen. The interaction of the *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes with amino-, dicarboxylic acids and EDTA was studied by electron spectroscopy. The ability of the synthesized thiacalix[4]arenes to form supermolecules and supramolecular associates with guests was shown by dynamic light scattering. The possibility of formation of commutative and cascade supramolecular systems based on amphiphilic macrocycles was studied by UV spectroscopy and dynamic light scattering. It was shown that thiacalix[4]arene containing quaternary ammonium fragments with three methyl groups at the nitrogen is able to form associates – “containers” containing glutamic acid as a guest.

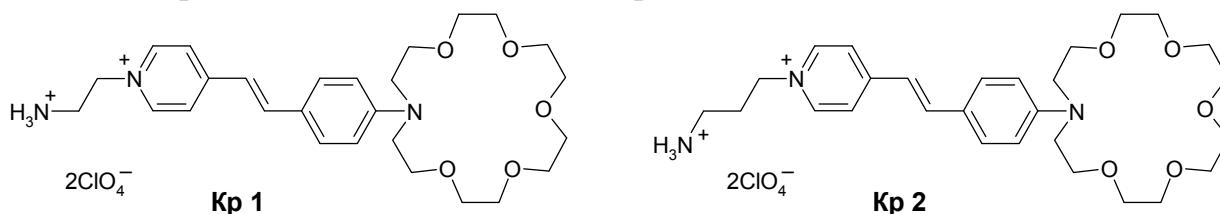
The financial support of the Program of the President of the Russian Federation for the State support of young Russian scientists – scholarships of the President of the Russian Federation (CP-1753.2012.4) is gratefully acknowledged.

ФОТОНИКА АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Л.С. Атабекян, А.И. Ведерников, Н.А. Лобова, А.В. Захарчук,
С.П. Громов, А.К. Чибисов

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

Методом флуоресцентной и лазерной кинетической спектроскопии исследована фотоника азкараунсодержащих *N*-аммониаalkильных стироловых красителей в хлористом метиле и ацетонитриле.



При 77 К обнаружена замедленная флуоресценция обоих красителей с временем жизни 0.06 с. Установлена способность красителей к димеризации.

Методом лазерной абсорбционной кинетической спектроскопии выявлены короткоживущие продукты фотореакции. Обнаружено триплет-триплетное (Т–Т) поглощение красителей. Измерен разностный спектр Т–Т поглощения (рис. 1) и кинетика гибели Т–состояния с константой скорости, равной $1.3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ (обескислороженный раствор **Kp1** в ацетонитриле).*

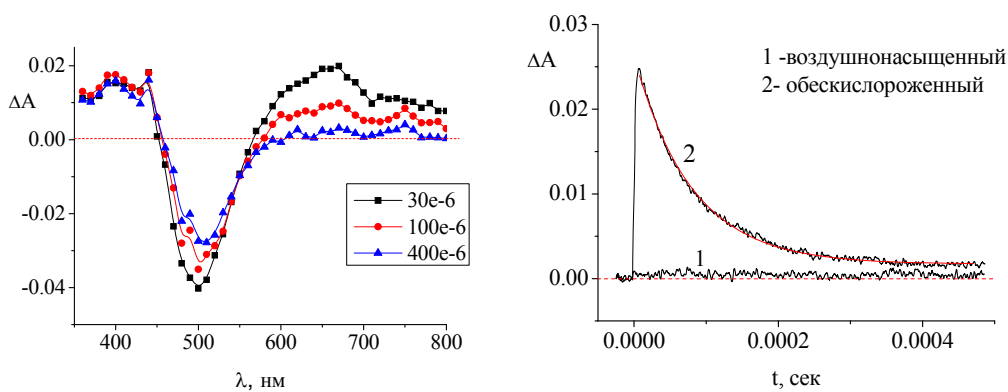


Рис. 1. Разностный спектр триплет-триплетного поглощения **Kp1**, $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм; кинетическая кривая убыли триплет-триплетного поглощения **Kp1** при $\lambda = 650$ нм.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ и Российского научного фонда (с 2014 г.).

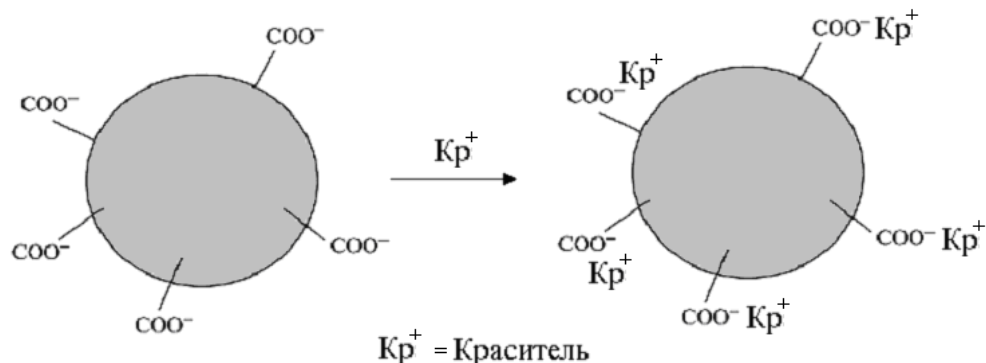
СИНТЕЗ НОВЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУБМИКРОЧАСТИЦАХ

А.О. Белушенко, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников,
П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Громов

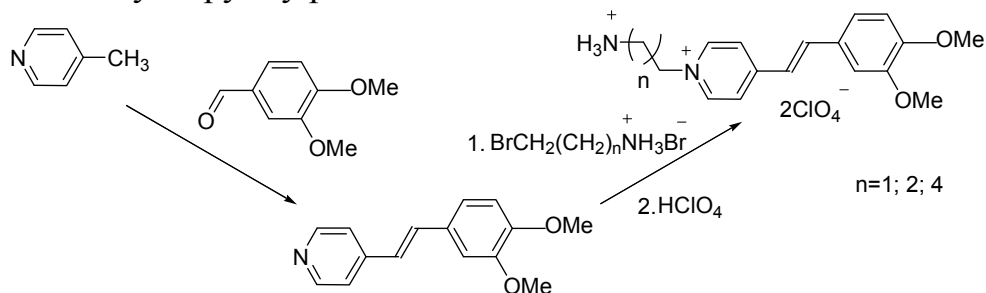
ФГБУН Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Россия

Известно, что эффективный заряд поверхности коллоидной частицы можно контролировать изменением концентрации красителя, сорбируемого из раствора.

Стириловые красители способны сорбироваться на поверхности наночастиц и, таким образом, её селективно модифицировать. Ранее были изучены процессы сорбции некоторых стириловых красителей с различным зарядом гетероциклического остатка из водных растворов на поверхности заряженных полистирольных коллоидных частиц.



В связи с этим был синтезирован ряд стириловых красителей, имеющих *N*-аммониоалкильную группу различной длины.



Процессы сорбции стириловых красителей были проведены при разных диаметрах полистирольных субмикрочастиц: 240 нм и 290 нм. Были построены изотермы сорбции для всех типов сорбированных красителей. Для частиц большего диаметра сдвиг термодинамического равновесия в сторону плотной фазы происходит при больших концентрациях красителя.

В присутствии сорбированного красителя формируется твердая фаза, более равномерно покрывающая подложку, но с менее выраженным дальним порядком расположения частиц.*

* Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №24.

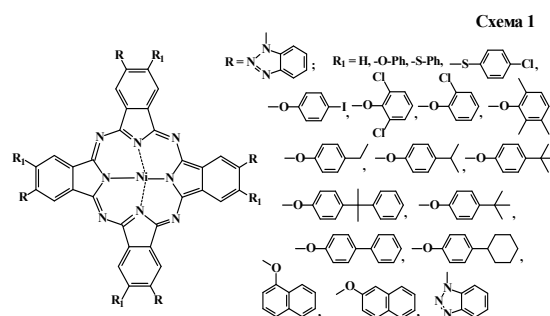
МЕЗОМОРФИЗМ КОМПЛЕКСОВ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С НИКЕЛЕМ ПО ДАННЫМ ПРОГНОЗА

Н.В. Бумбина¹, О.Б. Аكوпова¹, С.А. Знойко², Н.В. Усольцева¹,
Г.П. Шапошников²

¹Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39*.

²Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Шереметевский проспект, 7.

Настоящая работа является продолжением исследований [1, 2], направленных на прогнозирование мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (ДМ), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (МР) [3], у серии смешанно-замещенных фталоцианинов и их комплексов с металлами. Ранее объектами наших исследований были смешанно-замещенные фталоцианины, сочетающие фрагменты бензотриазола и заместители различной природы, а также их комплексы с медью [2]. В настоящей работе по результатам прогноза мезоморфизма с помощью МР представлены данные по исследованию влияния введения в координационный центр комплексобразователя Ni на проявление ЖК-свойств, характерных для ДМ. С этой целью проведено построение и оптимизация молекулярных моделей комплексов с никелем (схема 1) в пакете программ *Hyper Chem*. Прогноз способности указанных соединений проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ, осуществлялся при помощи расчета МР с последующим их сравнением с классификационным рядом [1–3]. Полученные данные находятся в рамках достоверности используемого нами метода и хорошо согласуются с экспериментальными данными [4]. Кроме того, установлено, что введение в координационный центр атома никеля вместо меди незначительно влияет на возможность формирования комплексом колончатой мезофазы.



1. Бумбина Н.В., Аكوпова О.Б., Усольцева Н.В., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2013. Вып. 3. С. 63–72.
2. Бумбина Н.В., Аكوпова О.Б., Усольцева Н.В., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2013. Вып. 4. С. 45–52.
3. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А... Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. / Под ред. Усольцевой Н. В./ Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
4. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2009. Вып. 1. С. 24–32.

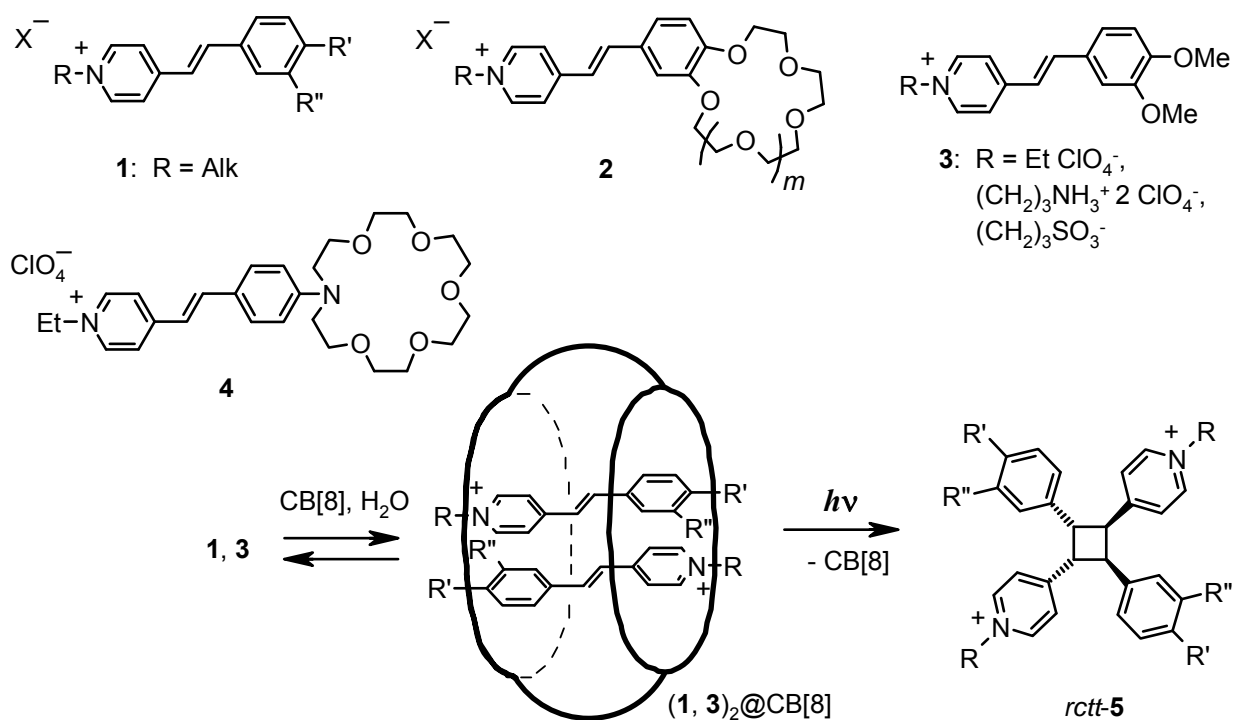
* Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг. и базовой частью государственного задания НИР № 795 (ИГХТУ).

ИНКЛЮЗИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТУРИЛАМИ И ИХ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.И. Ведерников,¹ Н.А. Лобова,¹ Л.Г. Кузьмина,² Л.С. Атабекян,¹
 Д.А. Иванов,¹ Н.Х. Петров,¹ А.К. Чибисов,¹ М.В. Алфимов,¹ С.П. Громов¹

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

Изучено комплексообразование стироловых красителей пиридинового ряда **1–4** с кукурбит[*n*]урилами (СВ[*n*], *n* = 7, 8) методами электронной спектроскопии, ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Найдено, что в водных растворах красители и СВ[7] образуют устойчивые комплексы состава 1:1, имеющие псевдоротаксановое строение. Найдено существенное разгорание флуоресценции при образовании комплексов краситель@СВ[7].



В присутствии СВ[8] красители **1, 3** образуют комплексы краситель@СВ[8] и (краситель)₂@СВ[8]. В комплексах 2:1 катионы красителя образуют «сэндвич», предорганизованный для реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана *rctt-7*. Достаточно каталитического количества СВ[8] для осуществления полного превращения красителей в циклобутаны, т.е. этот кавитанд является молекулярным ассемблером для циклобутанов. Такие системы можно использовать для оптической записи информации и создания светоуправляемых молекулярных машин.*

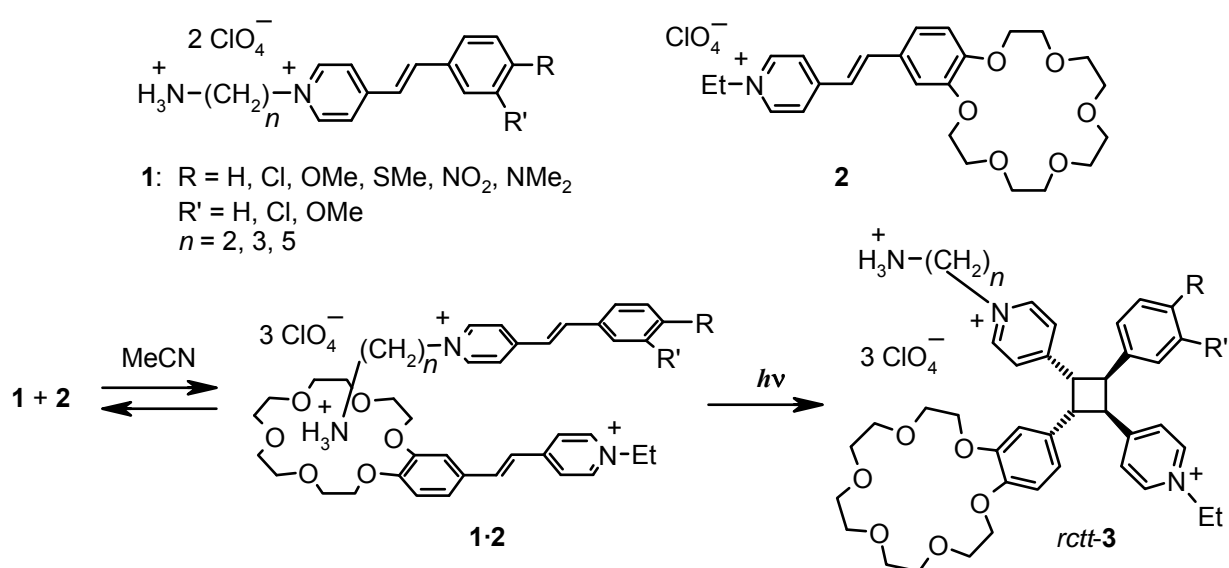
* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.), Российского фонда фундаментальных исследований и Президиума РАН.

ПСЕВДОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ *N*-АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

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

Разработан синтез новых стироловых красителей **1**, имеющих *N*-аммониоалкильные заместители. Методами электронной спектроскопии изучены флуоресцентные свойства красителей **1** и 18-краун-6-содержащего стиролового красителя **2**, а также определены квантовые выходы *транс-цис*- и *цис-транс*-фотоизомеризации в MeCN. Установлено, что красители **1** и **2** образуют псевдодимерные комплексы типа «голова-к-хвосту» благодаря связыванию аммонийной группы с краун-эфирным фрагментом и стэкинг-взаимодействиям сопряженных систем. Устойчивость комплексов **1·2** исследована методами спектрофотометрического и ЯМР ¹H-титрований (lg*K* до 4.45).



При облучении растворов смесей красителей **1** и **2** протекает стереоспецифическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана *rctt-3*. Определены квантовые выходы реакции циклоприсоединения. Структура псевдодимерных комплексов **1·2** и циклобутанов *rctt-3* подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа. Такие системы можно использовать для оптической регистрации информации.*

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.) и Президиума РАН.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ: ДАННЫЕ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

М.А. Градова¹, В.Н. Курьяков²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

Метод динамического рассеяния света позволяет оценивать размеры надмолекулярных структур в растворе в режиме реального времени, в связи с чем является наиболее подходящим для мониторинга процессов самосборки.

Нами исследовалась кинетика процессов J-агрегации 5,10,15,20-тетра(пара-сульфофенил)порфирина и 5,10,15,20-тетра(4-карбокисфенил)порфирина в водных растворах с различной кислотностью среды и ионной силой. Показано влияние природы аниона на кинетику формирования ионных ассоциатов.

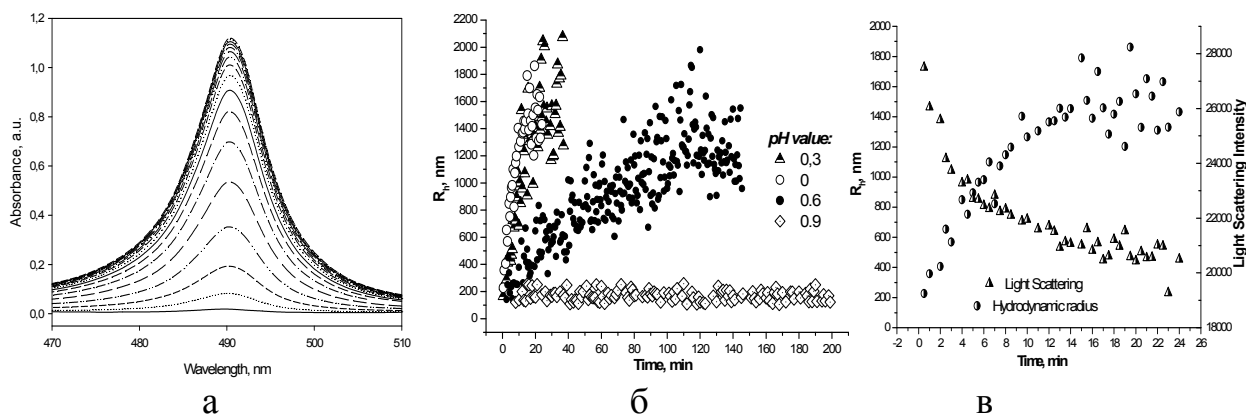


Рис. 1. Исследование кинетики агрегации тетрасульфопенилпорфирина в кислой среде: а – изменение спектра поглощения в области J-полосы в процессе агрегации, б – сравнение динамики роста размеров частиц в среде с различной кислотностью, в – изменение гидродинамического радиуса и интенсивности светорассеяния при агрегации.

В процессе агрегации в кислой среде для всех водорастворимых производных тетрафенилпорфирина наблюдалось снижение интенсивности рассеянного света с ростом гидродинамического радиуса агрегатов, что объясняется одновременным вкладом тушения флуоресценции при смещении равновесия в сторону агрегированной формы пигмента, а также процессом седиментации отдельных агрегированных частиц размером более 1 мкм.

Кинетические кривые зависимости размеров агрегированных частиц от времени являются более информативными и подходящими данными для сопоставления, чем результаты расчета относительного размера отдельных частиц в образце, поскольку величина гидродинамического радиуса частиц получается из уравнения Эйнштейна-Стокса в приближении для частиц сферической формы, в то время как образующиеся частицы по данным оптической микроскопии имеют вытянутую форму. Также на точность определения размера частиц данным методом существенное влияние может оказывать полидисперсность и различия в структуре продуктов агрегации.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ХРОМО(ФЛУОРО)ИОНОФОРОВ НА ОСНОВЕ N-МЕТИЛАЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

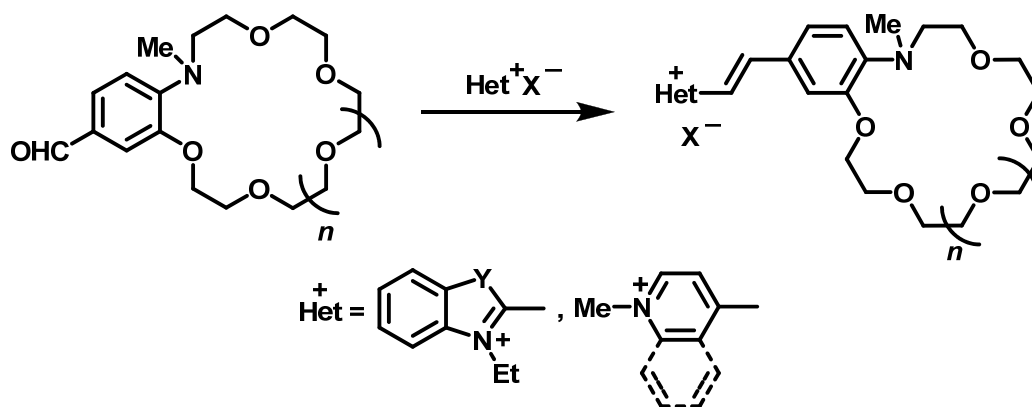
С.Н. Дмитриева¹, Е.Н. Ушаков^{1,2}, А.И. Ведерников¹, Н.А. Курчавов¹,
Л.Г. Кузьмина³, С.К. Сазонов¹, М.В. Алфимов¹, С.П. Громов¹

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

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка,
Московская область, пр-т акад. Семёнова, д. 1

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31

Синтезированы стироловые красители рядов 2-бензотиазола, 2- и 4-хинолина, 4-пиридина, содержащие фрагмент N-метилбензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфира. Красители получены с выходами до 89% конденсацией солей гетероциклических оснований с формильными производными N-метилбензоазакраун-эфиров в присутствии органических оснований.



$n = 0, 1; Y = S, CH=CH; X = ClO_4, I$

Методом электронной спектроскопии выявлена высокая эффективность полученных соединений в качестве оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что они значительно превосходят хромоионофоры на основе фенилазакраун-эфиров как по величине ионохромного эффекта, так и по комплексообразующей способности. Они демонстрируют сильные гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения (до 136 нм) и катионзависимое разгорание флуоресценции до 61 раза. Методами ЯМР-спектроскопии и РСА изучены структурные особенности красителей и их металлокомплексов. Установлено, что важнейшим из факторов, определяющих их высокую комплексообразующую способность, является высокая степень предорганизации макроцикла для образования комплексов.*

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.

ФОТОНИКА ДИМЕРОВ *мезо*-ЭТИЛТИАКАРБОЦИАНИНА В КОМПЛЕКСАХ С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ

Г.В. Захарова, С.К. Сазонов, В.Г. Авакян, С.П. Громов, А.К. Чибисов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Центр фотохимии российской академии наук
119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7а, кор.1

Молекулы 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианин *n*-толуолсульфоната (КР) образуют нефлуоресцирующие димеры в водных растворах, проявляющие способность к интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. В присутствии кукурбит[7]урилы (КБ7) и катионов щелочных металлов или аммония образуются димерные комплексы (КР@КБ7)₂, обнаруживающие при комнатной температуре в воздушнонасыщенных растворах фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (тип E)¹ (Рис. 1). С помощью квантово-химических расчетов предложена структура димерных комплексов красителей с кукурбит[7]урилом (Рис. 2).

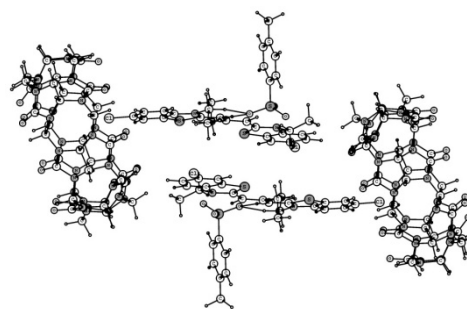
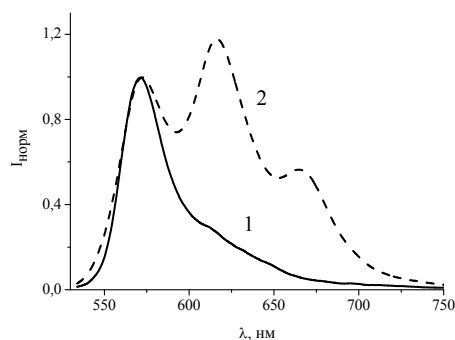


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции КР в отсутствие (1) и в присутствии (2) 4×10^{-4} моль/л КБ(7). Спектр 1- мономеры. Спектр 2- димеры.

Рис.2. Структура димерного комплекса(КР@КБ7)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00107а, № 12-03-00491а).

¹Г.В. Захарова, Д.А. Жижимов, В.Г. Авакян, С.К. Сазонов, С.П. Громов, А.К. Чибисов, Химия высоких энергий, 2014, Т. 48, № 2, С. 104-108.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНЫХ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОНОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ И БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

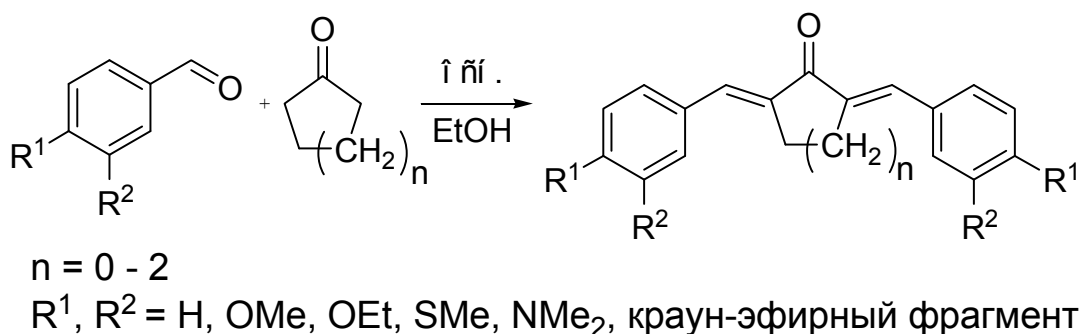
Ф.С. Зюзькевич¹, В.Н. Нуриев², С.З. Вацадзе², А.А. Моисеева²,
Г.В. Гаврилова², Л.Г. Кузьмина³, А.В. Чураков³, А.И. Ведерников¹,
С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, д. 7А-1

²Химический факультет МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

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

Дизайн и синтез новых полифункциональных лигандов для создания супрамолекулярных систем является актуальной задачей. Кросс-сопряженные диеноны циклических кетонов с небольшим размером цикла представляют собой удобный и доступный класс соединений [1]. Они обладают флуоресцентными свойствами и могут вступать в фотохимические реакции, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для создания фотоактивных рецепторов.



Были синтезированы симметричные моно- и дизамещенные кросс-сопряженные диеноны конденсацией бензальдегидов и циклических кетонов в присутствии оснований. Строение соединений было установлено методами электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии, РСА, подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для ряда диенонов методом ЦВА получены редокс-потенциалы. Показана зависимость значения редокс-потенциала от положения, природы и количества заместителей в бензольном цикле.

Установлено, что полученные диеноны могут быть использованы для самосборки супрамолекулярных систем как за счет образования комплексов с ионами металлов, так и с участием водородных связей*.

[1] Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. *Усп. хим.*, **2008**, 77, 707-728.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.).

СИНТЕЗ ХЛОРИН-ФУЛЛЕРЕНОВ НА ОСНОВЕ 13,15-*N*-ГИДРОКСИЦИКЛОИМИДА ХЛОРИНА p_6 И C_{60}

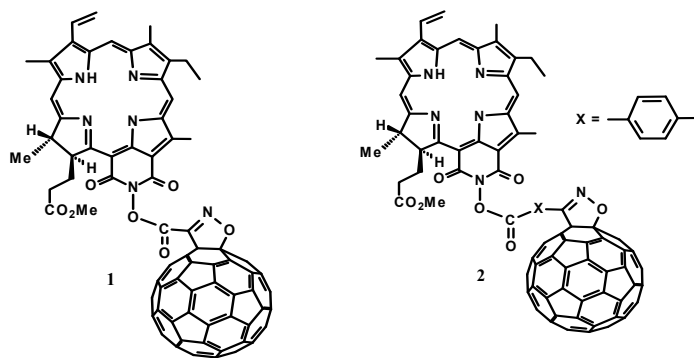
Ф.М. Кармова, В.С. Лебедева, А.Ф. Миронов

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119571 Москва, пр. Вернадского 86; e-mail: phsstr@gmail.com

Уникальные фотофизические свойства порфиринов и фуллеренов вызывают большой интерес к конъюгатам этих соединений в связи с созданием фотопроводящих органических веществ, материалов для нанотехнологии, а также поиском новых биологически активных соединений широкого спектра действия.

Одним из широко используемых методов получения таких конъюгатов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения к двойной связи фуллерена илида, генерируемого в результате конденсации *N*-метилглицина с формилзамещенным порфирином при длительном кипячении в толуоле.

Нами для получения хлорин-фуллерена использован иной вариант 1,3-диполярного присоединения, при котором в реакцию с фуллереном вступает нитрилоксид, образующийся в мягких условиях из гидроксиминометилзамещенного хлорина в присутствии диацетоксиодбензола. В качестве исходного хлорина в синтезе хлорин-фуллеренов использовали производное хлорофилла *a* – 13,15-*N*-гидроксициклоимид хлорина p_6 . Последний конденсировали с моногидратом глиоксалевой кислоты или 4-карбоксибензальдегидом в присутствии 2-этокси-1-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолина (EEDQ) с образованием



соответствующих формилсодержащих производных, которые превращали в оксимы действием гидрохлорида гидроксилamina в пиридине. Полученные оксимы взаимодействовали с диацетоксиодбензолом и фуллереном C_{60} в толуоле при комнатной температуре с обра-

зованием хлорин-фуллеренов **1**, **2** с выходом 53-58%. Структура синтезированных конъюгатов подтверждена данными спектров ЯМР 1H и ^{13}C DEPT, а также масс- и электронными абсорбционными спектрами.

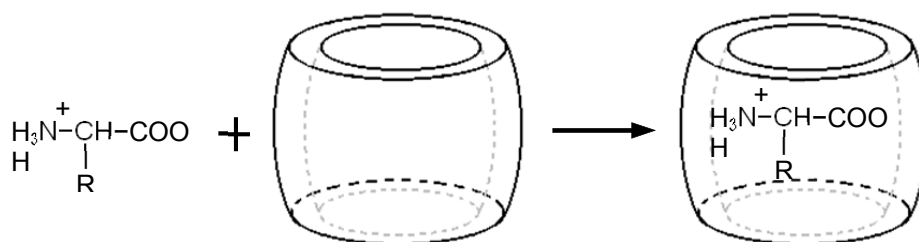
Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ (№01201461068).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ КУКУРБИТ[7]УРИЛА В РАСТВОРЕ — СОЕДИНЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ С АСПАРАГИНОМ

Е.А. Коваленко

*ИНХ СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. акад Лаврентьева д.3.
E-mail: e.a.kovalenko@niic.nsc.ru*

Установление закономерностей образования, строения и свойств новых соединений включения в молекулярные контейнеры, построенных на основе комплексов аминокислот с кукурбит[*n*]урилами является актуальной задачей. Такие соединения могут найти применение при получении наноразмерных объектов с заданной структурой и функциональными характеристиками, что является одной из целей современной нанотехнологической индустрии, а также для создания фармацевтических препаратов пролонгированного действия на основе биологически активного соединения, помещенного в полость хозяина, который сохраняет комплекс гостя от быстрого разложения, снижает его токсичность для организма и выполняет транспортную функцию активного компонента в организме.



Прямой метод «гость + хозяин»

В рамках работы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией (ESI-MS) изучено влияние микроокружения, создаваемое полостью «хозяина», на строение и реакционную способность «гостя». В качестве кавитанда использован кукурбит[7]урил (CB[7]) ввиду его хорошей растворимости в водных и слабокислых растворах, малой органической молекулы – аминокислота L-аспарагин подходящая по размерам для включения в полость кавитанда.

Спектр ЯМР ^1H раствора комплекса L-аспарагина с CB[7] свидетельствует о наличии равновесия между свободным L-аспарагином и L-аспарагином, включенным в CB[7]. При последовательном добавлении четырёх порций CB[7] сигналы протонов L-аспарагина сдвинулись в сильное поле на различную величину с сохранением мультиплетной структуры вплоть до максимальной концентрации CB[7], что свидетельствует о включении аминокислоты в полость кавитанда. Сигналы кукурбит[7]урила с изменением концентрации остались практически неподвижными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-2514.2014.3 и РФФИ 14-03-31177.

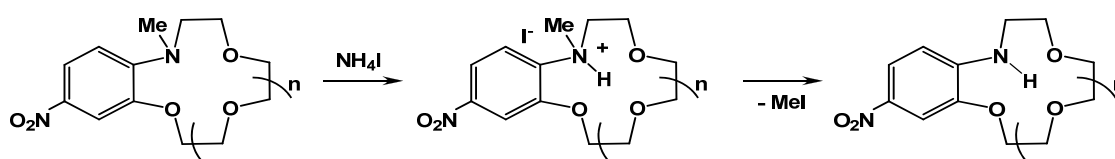
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ

Н.А. Курчавов¹, А.И. Ведерников¹, С.Н. Дмитриева¹, Л.Г. Кузьмина²,
С.П. Громов¹

1 - Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

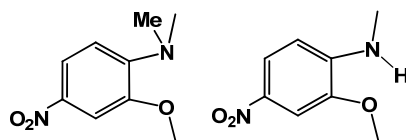
2 - ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Синтезированы *N*-деметилированные производные нитробензоазакраун-эфиров с атомом азота, находящемся в сопряжении с бензольным циклом. Соединения получены из нитропроизводных *N*-метилбензоазакраун-эфиров под действием иодида аммония при нагревании в MeCN с выходом 90-100%.



$$n = 1 - 3$$

Методами ЯМР-спектроскопии изучено пространственное строение фрагмента соединений вблизи атома азота макроцикла. Установлено, что в отличие от аналогов с алкильным заместителем при атоме азота, атом водорода направлен внутрь полости краун-эфира.



Структура нитробензоазакраун-18-краун-6-эфира в кристалле установлена методом РСА. Методом ЯМР-титрования изучены комплексообразующие свойства полученных соединений с катионами аммония, щелочных, щелочно-земельных металлов и с анионом F⁻. Проведено сравнение их комплексообразующих свойств с *N*-алкилзамещенными аналогами, с фенилазакраун-эфирами, а также с модельными соединениями без краун-эфирного фрагмента. Найдены основные закономерности комплексообразования этого типа соединений. Установлено, что устойчивость комплексов с катионами существенно ниже, чем в случае аналогичных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров, и сравнима с устойчивостью комплексов, образуемых фенилазакраун-эфирами. Устойчивость комплексов с фторид-анионом мало зависит от размера макроцикла.*

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

**КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ
С АММОНИОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ:
ДИМЕРИЗАЦИЯ
И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ
[2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ**

Н. А. Лобова¹, А. И. Ведерников¹, С. Н. Дмитриева¹, Е. Н. Ушаков²,
Л. Г. Кузьмина³, С. П. Громов¹

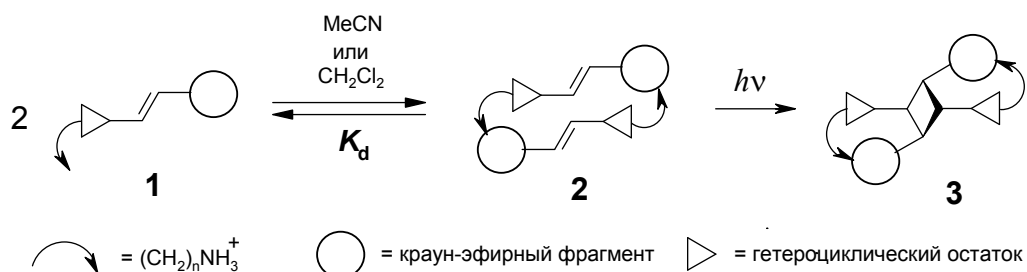
¹ Центр фотохимии РАН, Москва

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, МО

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва

Разработан синтез новых краунсодержащих стироловых красителей **1**, имеющих терминальные группы NH_3^+ в заместителе при гетероциклическом атоме азота.

В MeCN, CH_2Cl_2 и в твердой фазе красители **1** самопроизвольно собираются в димерные псевдоциклические комплексы **2** по типу «голова-к-хвосту» вследствие комплексообразования аммонийных групп с фрагментами краун-эфиров. Константы устойчивости комплексов **2** в MeCN- d_3 оценены методом ЯМР ^1H -титрования ($\lg K_d$ до 8.2).



Облучение димерных комплексов **2** видимым светом в растворе, пленке или монокристалле приводит к эффективной стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием единственного *rctt*-изомера производного циклобутана **3**. Возможность и эффективность реакции ФЦП ($\phi_{\text{ФЦП}}$ до 0.38) определяется природой гетероциклического остатка красителя, длиной аммонийного заместителя, размером и типом краун-эфирного фрагмента. Строение **1-3** установлено с помощью электронной спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА. Показано, что красители **1** могут быть использованы в системах записи и хранения информации.*

* Работа выполнена при поддержке РФФИ и Российской академии наук.

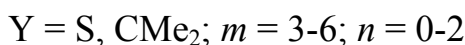
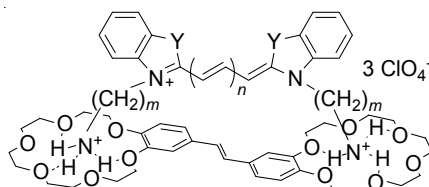
САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ АММОНИЙНЫЕ ГРУППЫ, С БИС(18-КРАУН-6)СТИЛЬБЕНОМ

А.С. Никифоров, М.В. Фомина, А.И. Ведерников, Н.А. Курчавов,
С.П. Громов

Центр фотохимии РАН, РФ, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.
Факс: (495) 936 1255. E-mail: 2post@inbox.ru

Цианиновые красители хорошо изучены благодаря их использованию в фотографических материалах, они имеют интенсивные узкие изолированные полосы поглощения и хорошо флуоресцируют. В последнее время цианиновые красители привлекают внимание исследователей в качестве флуоресцентных меток и компонентов супрамолекулярных систем.

Методом ЯМР ^1H -спектроскопии в растворе MeCN-d_3 было изучено комплексообразование моно-, три- и пентаметиновых цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном. Образование супрамолекулярных комплексов приводит к существенным изменениям в спектрах ЯМР ^1H . Красители и бис(18-краун-6)стильбен образуют в растворе MeCN псевдоциклические комплексы состава 1 : 1 и трехпалубные комплексы состава 1 : 2. Установлено образование компонентами высокоустойчивых бимолекулярных ($\lg K_{1:1}$ до 8.1) и малоустойчивых тримолекулярных комплексов ($\lg K_{1:2}$ до 2.6), в которых аммонийные группы красителя связаны посредством водородных связей с краун-эфирными фрагментами стильбена.



Строение бимолекулярных комплексов цианиновых красителей с
бис(18-краун-6)стильбеном

Определены константы устойчивости для ряда таких комплексов, показана зависимость устойчивости комплексов от структуры красителя, в частности от степени геометрического соответствия компонент, которое проявляется в расстоянии между аммонийными группами красителя и центрами связывания стильбена.

Найденные закономерности образования донорно-акцепторных комплексов цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном могут быть использованы при конструировании на их основе фотоактивных супрамолекулярных систем.¹

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.) и Президиума РАН.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК: КОМБИНАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ С МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

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

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

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Одной из наиболее важных задач супрамолекулярной химии в настоящее время является разработка селективных химических сенсоров для анализа состава различных сред и определения концентраций содержащихся в них веществ. Основным компонентом таких сенсоров являются мембраны (тонкие пленки) из рецепторных молекул, осуществляющих селективное распознавание. Для формирования ион-чувствительных тонких пленок может быть использован метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющий переносить монослои, содержащие центры связывания на твердые подложки. Весьма перспективным выглядит включение в состав этих пленок макроциклических полиаминов и азокраунэфиров, являющихся высокоселективными комплексообразователями для ионов переходных и тяжелых металлов. Однако при модифицировании твердых подложек пленками ЛБ (ПЛБ) часто возникают сложности, связанные с образованием островковых структур на поверхности твердых подложек, с переворотами молекул в пленках Ленгмюра-Блоджетт, обусловленных термодинамическими причинами, с низким коэффициентом переноса и т.п. В полной мере это относится к таким новым полифункциональным материалам, как азамacroциклические и тетрапиррольные соединения. Задача переноса и закрепления таких молекул на поверхности стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. до настоящего времени не решена. Одним из способов решения данной проблемы является модифицирование, т.е. подготовка поверхности к переносу различных функциональных соединений. В связи с этим целью данной работы являлось модифицирование поверхности стеклянных и кварцевых подложек и изучение переноса традиционных жирных кислот и новых полифункциональных соединений на такие модифицированные поверхности. Проведены подбор условий и оптимизация методики функционализации стеклянных поверхностей γ -аминопропилтриэтоксисиланом, и фосфонатно-цирконатными бислоями. Разработаны методики модификации стеклянных и кварцевых подложек алкилфосфоновым производным антрахинона (AQ) адсорбцией из раствора и методом ЛБ и впервые осуществлена иммобилизация этого соединения на таких поверхностях. Изучены комплексообразующие свойства AQ на поверхности твердых подложек. Продемонстрирована принципиальная возможность использования полифункциональных планарных систем на основе ПЛБ фосфориламинных производных антрахинона в качестве рабочих элементов сенсоров на катионы тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-93105 НЦНИЛ_a)

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛАНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ФОТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), самоорганизованные адслои), внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных органических поверхностей. Устойчивый интерес к монослоям Ленгмюра и методу Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обусловлен возможностью сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Однако, эта методика имеет ряд ограничений. Наиболее заметные из них – низкая адгезия к подложке, переворот молекул ЛБ-слоев при получении полярных пленок X- и Z-типов, сложность получения гетеропленок из слоев дифильных соединений с различными функциональными группами и т.п. Так, например, несмотря на достигнутые успехи в исследовании новых полифункциональных материалов на основе фотохимически активных спиропиранов и спирооксазинов, до настоящего времени не решена задача переноса и закрепления таких молекул на поверхности стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. Одним из решений данной проблемы является аппретирование поверхности твердых материалов, т.е. её подготовка к нанесению различных функциональных соединений. Настоящая работа посвящена изучению влияния химического модифицирования стеклянных и кварцевых подложек различными соединениями на состав, стабильность, смачиваемость формируемых поверхностей и последующий перенос на них фотохромных соединений и сопоставлению этих характеристик с данными для пленок, получаемых методом ЛБ. Установлено, что прививка на стеклянные подложки длинноцепочечных насыщенных углеводородов не только приводит к высоким значениям краевого угла деионизированной воды, но и существенно повышает стабильность модифицирующего слоя по сравнению с пленками ЛБ из аналогичных соединений. На примере спиронафтоксазинов (СНО) впервые осуществлен перенос фотохромных соединений на стеклянные и кварцевые поверхности путем сочетания аппретирования поверхности с техникой Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что СНО проявляют свои фотохромные свойства в монослоях Ленгмюра и на поверхности твердых подложек, что открывает широкие перспективы для разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем на основе спиронафтоксазинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Програма П8)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА, СЕРЕБРА И РАЗЛИЧНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Ю.В. Смирнов¹, А.Г. Чередниченко², А.А. Ревина^{2,3}.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» - ФГБОУ ВПО «НИУ МЭИ», Москва. E-mail: smirnovyurv@mpei.ru

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» - ФГБОУ ВПО «РХТУ», Москва. E-mail: sorbotek@yandex.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН), Москва
E-mail: alex_revina@mail.ru

При создании композитных материалов для преобразования световой энергии в электрическую на основе композитных слоев, содержащих различные функциональные добавки, включая наночастицы, НЧ металлов и кремнезема, пигментов, возникает необходимость предварительной оценки эффективности взаимодействия отдельных компонент этой системы, оказывающих влияние на трансформацию световой энергии.

Формирование НЧ металлов в обратном-мицеллярных растворах и изменение их свойств при хранении, адсорбции на поверхности различных материалов, включая наноразмерные частицы кремнезема, и в результате взаимодействия с люминофорами регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометрии (Hitachi U-3310, спектрофлуориметр Hitachi F-7000).

Показано, что при низких концентрациях кремнезема, водные растворы за счет содержания НЧ SiO₂, имеют интенсивное оптическое поглощение в ближней УФ-области спектра. В концентрированных растворах плохо разрешенная полоса поглощения доходит до ~ 500-600 нм, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации кремнезема. На основании результатов анализа изменения спектров оптического поглощения растворов НЧ SiO₂ при введении растворов НЧ Ag, имеющих характерную полосу оптического поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \sim 420$ нм, было установлено, что при низком содержании НЧ Ag увеличивается только интенсивность полосы поглощения НЧ SiO₂ за счет обменного взаимодействия с электронами НЧ Ag. При больших концентрациях НЧ Ag наступает насыщение в полосе НЧ SiO₂ и появляется характерная полоса поглощения НЧ Ag.

В докладе будут представлены результаты изучения влияния НЧ Ag, НЧ SiO₂ и пигментов на люминесцентные характеристики 0,15 М обратном-мицеллярного раствора АОТ в изооктане. Обнаружены концентрационные эффекты зависимости интенсивности люминесценции от концентрации пигментов и собственные полосы люминесценции НЧ кремнезема из геотермальных источников.

СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ СТИРИЛОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ - КУКУРБИТ[7]УРИЛ

А.С. Степко, В.Г. Авакян, А.И. Ведерников, П.В. Лебедев-Степанов,
Н.А. Лобова, С.П. Громов

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

С использованием квантово-химического метода РМЗ (стандартные параметры, программа FireFly А. А. Грановского) проведено сравнительное исследование зависимости структуры и энергии комплексов кукурбит[7]урилла (СВ[7]) с дикатионами стироловых красителей (СК), различающихся длиной амониоалкильного *N*-заместителя в различных соотношениях СВ[7]:СК.

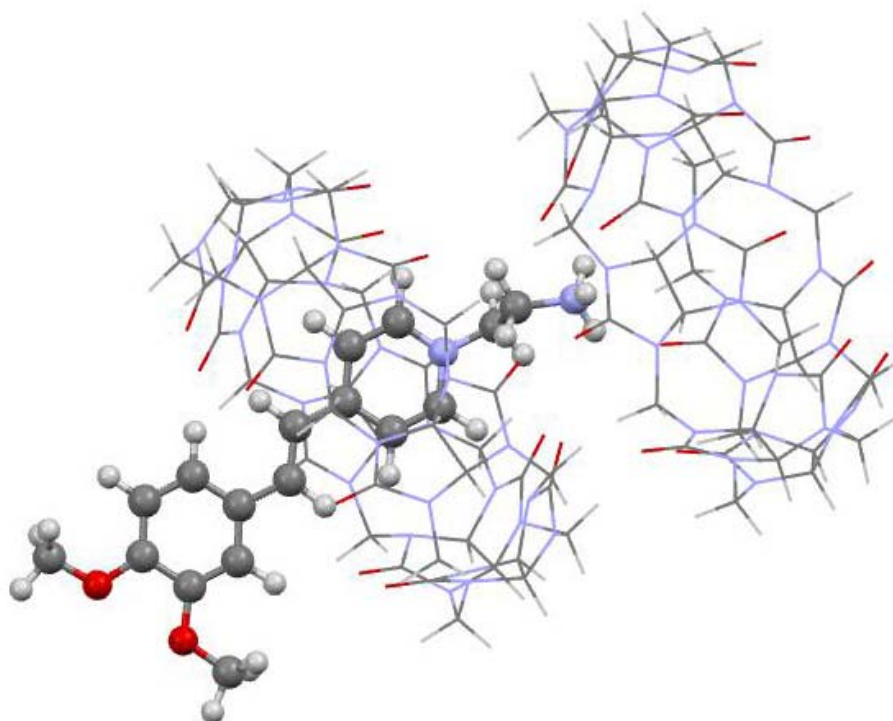


Рис. 1. Полученная путем оптимизации методом DFT структура комплекса 1-(2-аммониоэтил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-этил-]-пиридиний@2СВ[7]

Минимальная энергия связывания зафиксирована для красителя с амониоэтильным *N*-заместителем и 2СВ[7]. Учитывая тот факт, что в качестве гостя при образовании комплекса включения выступает дикатион, основной вклад в энергию связывания вносит электростатическое взаимодействие.

Проведенное исследование представляет интерес для хемосенсорики.

Работы выполнялись при поддержке гранта Президиума РАН.

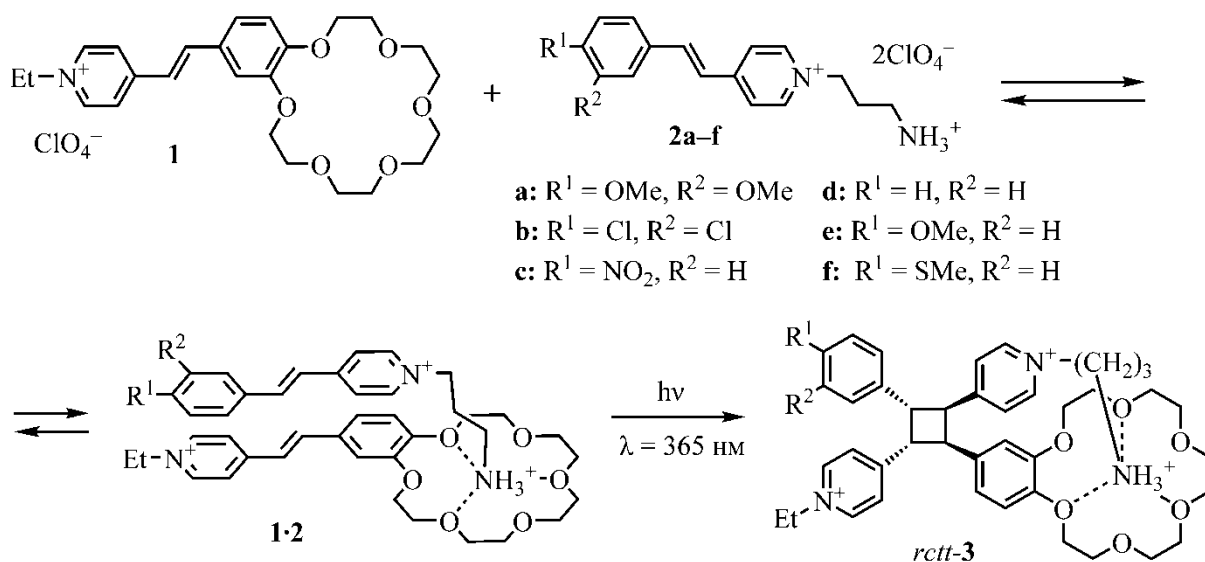
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛПИРИДИНА

Е.Н. Ушаков^{1,2}, С.К. Сазонов², А.И. Ведерников², С.П. Громов²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

Ранее было показано, что комплексообразование краун-эфирного производного стирилпиридина **1** с аммиопропильным производным **2a** в растворе инициирует стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), которая генерирует циклобутан **3** в форме *rcitt*-изомера [1]. Стереоспецифичность этой фотореакции объясняется тем, что в бимолекулярном комплексе катионы стирилпиридиния располагаются один над другим благодаря π-π стэкингу.



Чтобы выяснить роль электронных факторов в супрамолекулярном ФЦП, мы синтезировали аммиопропильные производные стирилпиридина **2b–f**, которые различаются заместителями в бензольном кольце. Определены квантовые выходы флуоресценции и квантовые выходы прямой и обратной *транс-цис*-фотоизомеризации для соединений **1** и **2a–f** в ацетонитриле, измерены константы устойчивости и квантовые выходы супрамолекулярного ФЦП для бимолекулярных комплексов **1·2**. Установлено, что устойчивость комплексов **1·2** слабо зависит от заместителей R¹ и R² в **2**, в то же время квантовый выход супрамолекулярного ФЦП варьируется в широком диапазоне от 0.001 до 0.016. Наличие электронодонорного заместителя в бензольном кольце **2** способствуют этой фотореакции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук

[1] A.I. Vedernikov, S.K. Sazonov, P.S. Loginov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Mendeleev Commun.* 2007, 17, 29-31.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА РЕАКЦИЮ ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ/ПРОТОНИРОВАНИЯ НАФТИЛПИРИДИНИЯ/НАФТИЛПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.В. Фомина,¹ В.Б. Назаров,² В.Г. Авакян,¹ А.И. Ведерников,¹
М.В. Алфимов,¹ С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, РФ, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.

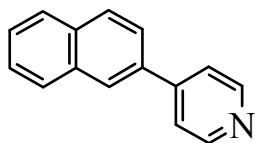
Факс: (495) 936 1255. E-mail: fomina@photonics.ru

²Институт проблем химической физики РАН,

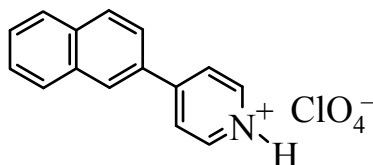
РФ, 142432, г. Черноголовка Московской обл.

Ранее нами было показано, что в водном растворе 4-(2-нафтил)пиридин (**1**) в возбужденном состоянии присоединяет к атому азота протон воды, что приводит к появлению интенсивной полосы флуоресценции протонированной формы (ФПФ) $1 \cdot H^+$ (λ_{max} 475 нм). При добавлении в водный раствор **1** β -циклодекстрина помимо ФПФ $1 \cdot H^+$ наблюдается и флуоресценция непротонированной формы (ФНФ) **1** с максимумом в области 375 нм. Это указывает на то, что образование комплексов включения **1** с циклодекстринами затрудняет протонирование **1** в возбужденном состоянии.

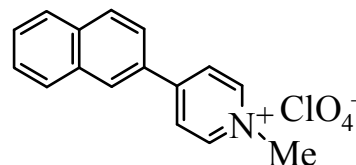
С целью более детального исследования процессов депротонирования-протонирования $1 \cdot H^+ / 1$ в присутствии циклодекстринов были синтезированы ионные производные **1** - перхлораты 4-(2-нафтил)пиридиния **2** и 1-метил-4-(2-нафтил)пиридиния **3**.



1



2



3

Методом ЯМР 1H-титрования исследованы стехиометрия и устойчивость комплексов включения нафтилпиридина **1** и его ионных производных **2** и **3** с рядом циклодекстринов, различающихся размером и гидрофобностью полости. Методами электронной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучены процессы, которые приводят к появлению ФНФ нафтилпиридина **1** при добавлении циклодекстринов к водному раствору его протонированной формы **2**. Методами квантово-химического моделирования изучена структура и энергия образования комплексов включения $1@CD$, а также влияние комплексообразования на депротонирование **2**. Добавление гидроксипропильных производных циклодекстринов в водный раствор **2** приводит к частичному депротонированию **2** и образованию комплекса включения **1** с CD.¹

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН и РФФИ.

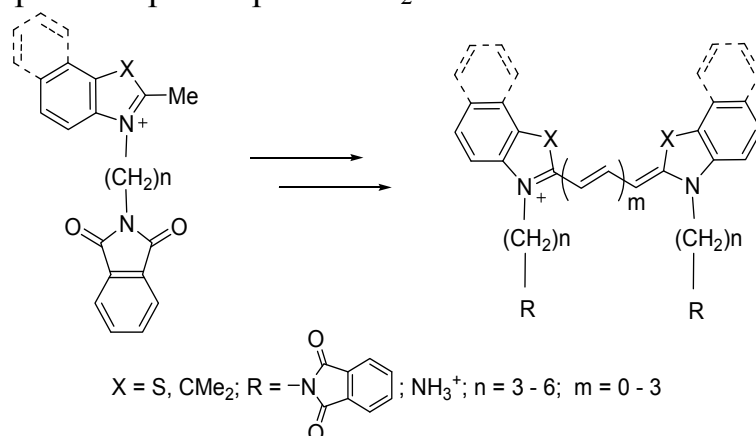
СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В N-ЗАМЕСТИТЕЛЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

М.В. Фомина¹, А.С. Никифоров¹, А.И. Ведерников¹, Л.Г. Кузьмина²,
С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, РФ, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.
Факс: (495) 936 1255. E-mail: fomina@photonics.ru

²Институт общей и неорганической химии РАН, Россия, Москва, Ленинский просп., 31

К настоящему времени способы получения цианиновых красителей хорошо разработаны и основаны на реакциях конденсации четвертичных солей гетероциклических оснований, содержащих во 2-ом или 4-ом положении активную метильную группу, с C-электрофильными реагентами. Реакции конденсации проводят в присутствии оснований. Цианиновые красители, содержащие терминальные аммонийные группы в N-заместителях, не удается получить прямой реакцией конденсации четвертичных гетероциклических солей содержащих амониоалкильные группы, из-за протекающих побочных реакций. Введение защитной группы позволяет избежать нежелательных процессов. В наших исследованиях наиболее подходящей оказалась фталимидная защитная группа. На последней стадии синтеза были подобраны условия для снятия фталимидной защитной группы в цианиновых красителях с помощью гидразин моногидрата и спиртового раствора MeNH₂.



Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии, РСА и подтверждено данными элементного анализа.

Синтезированные цианиновые красители и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине, а также в качестве компонентов в светочувствительных молекулярных устройствах.¹

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.) и Президиума РАН

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ДИМЕРИЗАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОЗИЛАТОВ 3,3'-ДИЭТИЛТИАКАРБОЦИАНИНОВ

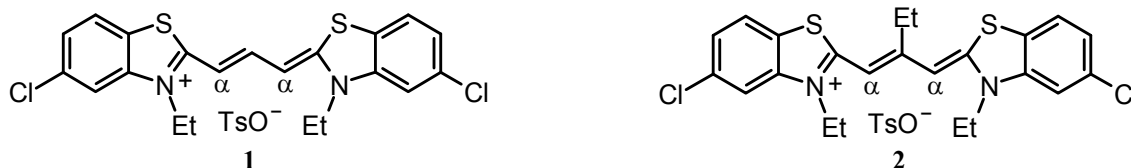
М.В. Фомина¹, С.К. Сазонов¹, Н.А. Курчавов¹, А.И. Ведерников¹,
Г.В. Захарова¹, Л.Г. Кузьмина², А.К. Чибисов¹, С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, РФ, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.
Факс: (495) 936 1255. E-mail: fomina@photonics.ru

²Институт общей и неорганической химии РАН, Россия, 119991 Москва,
Ленинский просп., 31

Цианиновые красители хорошо известны, однако интерес к этому классу соединений не ослабевает. Чувствительность флуоресценции цианиновых красителей к окружению обуславливает перспективность их применения в качестве флуоресцентных зондов не только при изучении эндогенных биомолекул, но также и при исследовании кинетики и термодинамики образования супрамолекулярных комплексов и ансамблей.

С целью изучения структуры и спектральных свойств как красителей, так и их димеров, нами были синтезированы тозилаты модельного 3,3'-диэтилкарбоцианина **1** и *мезо*-замещенного 3,3'-диэтилкарбоцианина **2**.



Молекулярная структура полученных красителей была изучена методом РСА. Хромофорные фрагменты красителей почти плоские, длины связей полиметиновых цепочек выровнены, что свидетельствует об эффективном сопряжении по всему хромофору. Во обоих красителях полиметиновый мостик находится в трансoidalной конфигурации, при этом α -протон направлен в ту же сторону, что и заместитель у гетероциклического атома азота. Общей структурной особенностью красителей также является направленность *N*-заместителей в одну сторону в плоскости хромофорного фрагмента.

Из данных ЯМР-спектроскопии следует, что эта геометрия сохраняется и в растворе, кроме того, было показано, что мономерная форма красителя **2** находится в равновесии с димером. Димеризация красителей изучена методом электронной спектроскопии в различных растворителях.

Полученные красители могут быть использованы в качестве компонентов в светочувствительных супрамолекулярных структурах.¹

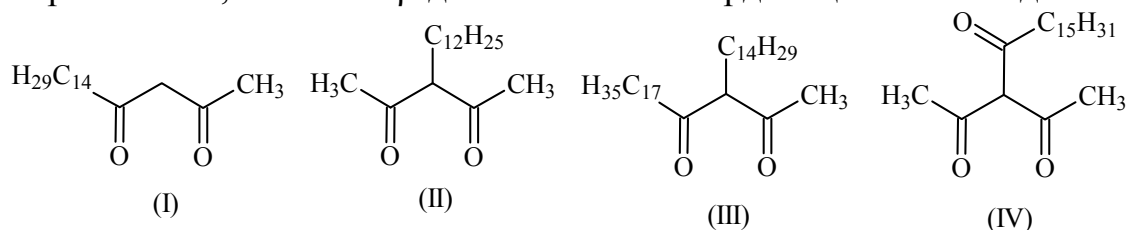
¹¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (с 2014 г.) и Президиума РАН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III) СО СЛОЯМИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

М.Е. Соколов, И.Н. Репина, А.А. Мерзлякова, В.С. Трубник,
В.В. Коншин, А.С. Зайцев

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: sokolovme@mail.ru

В настоящее время в области координационной химии активно развиваются исследования по изучению процессов комплексообразования на границе раздела Ленгмюровского слоя лигандов и водной среды, содержащей ионы различных металлов, а также условий получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе их координационных соединений. Интерес к подобным молекулярным системам связан с возможностью создания на их основе различных молекулярных устройств. Одной из перспективных лигандных систем, способных найти широкое применение, являются β -дикетоны и их координационные соединения.



Нами был синтезирован ряд β -дикетонов: I - октодекан-2,4-дион, II – 3-додecilпентан-2,4-дион, III - 3-тетрадецилгенэйкозан-2,4-дион, IV – 3-ацетилнонадекан-2,4-дион и др., способных образовывать на поверхности водных растворов устойчивый молекулярный слой, и изучено комплексообразование Ленгмюровских слоев октадекан-2,4-диона с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} . В настоящее время мы проводим исследования комплексообразования указанных лигандов с ионами лантаноидов. В работе представлены результаты исследования комплексообразования Ленгмюровского слоя октодекан-2,4-диона с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} в зависимости от концентрации иона лантаноида в субфазе (Рис. 1).

Увеличение площади молекулы, наблюдаемое при концентрации иона металла около 0,002 М, можно объяснить образованием комплексного соединения состава 1:3 имеющего максимальную площадь, в отличие от комплексных соединений состава 1:2 и 1:1, образующихся при более высоких концентрациях ионов металла.

Исследования выполняются при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-32008 мол_а и гранта РФФИ 14-03-00830 А

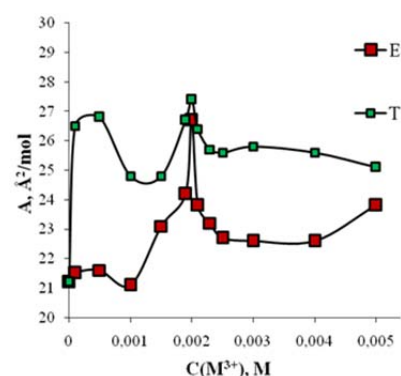


Рис. 1. Зависимость площади молекулы октодекан-2,4-диона в Ленгмюровском слое от концентрации Eu^{3+} и Tb^{3+} в субфазе при $\text{pH}=5,8$

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ МФ-4-СК

Соколов М.Е., Петров А.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: sokolovme@mail.ru

Среди разнообразных функциональных наноматериалов значительный интерес уделяется магнитным нанокompозитным полимерным материалам. В этой области активно изучаются закономерности изменения магнитных свойств нанокompозитного материала в зависимости от методов получения, концентрации и равномерности распределения в объеме полимерной матрицы магнитных нановключений, химического состава полимерной матрицы и т.п.

В данной работе нами были изучены закономерности формирования наночастиц кобальта в структуре полимерной матрицы МФ-4-СК методом химического восстановления ионов Co^{2+} , предварительно внедренных в указанную полимерную матрицу, боргидридом натрия. Для этого нами были получены образцы полимера, содержащие различное количество Co^{2+} (Рис. 1). Восстановление, полученных образцов полимерных материалов, независимо от количества, введенного Co^{2+} , приводит к образованию наночастиц кобальта со средним размером 35 – 55 нм и эффективной намагниченностью около 75 Э. Как видно (Рис. 2), при переходе в область низких концентраций (менее 0,02 моль/л) Co^{2+} в исходном растворе при вымачивании наблюдается увеличение глубины проникновения наночастиц кобальта. Следовательно, для получения равномерно распределенных наночастиц кобальта в структуре полимера следует использовать растворы небольших концентраций или полимерные матрицы меньшей толщины. Низкое значение эффективной намагниченности образцов свидетельствует о том, что концентрация магнитной фазы в полимере недостаточна для формирования ферромагнитных свойств в материале и образцы обладают суперпарамагнитными свойствами.

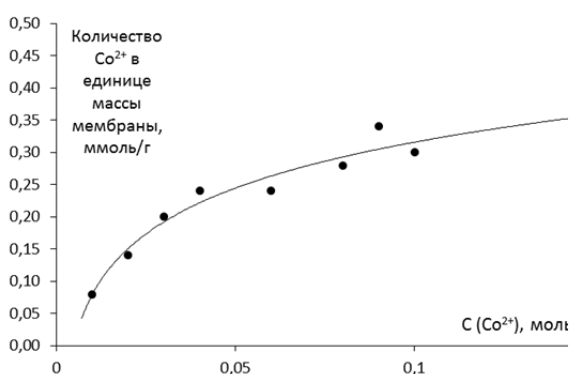


Рис. 1. Зависимость введенного в полимерную матрицу МФ-4-СК иона Co^{2+} от концентрации Co^{2+} в растворе при вымачивании

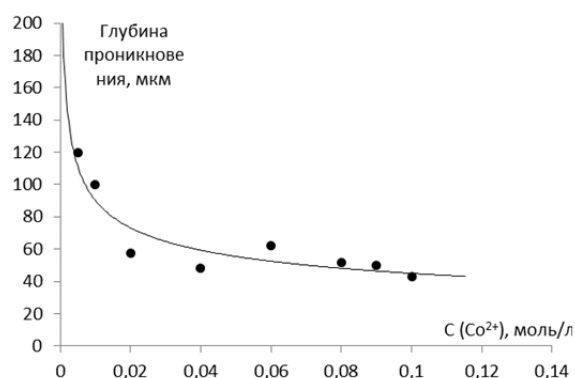


Рис. 2. Глубина проникновения наночастиц кобальта в структуру полимерной матрицы МФ-4-СК в зависимости от концентрации Co^{2+} в исходном растворе при вымачивании

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Колоколов Ф.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Как известно [1-3], комплексные соединения лантаноидов с различными ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией, высокой термо- и фотостабильностью, что делает их перспективными для применения в качестве люминофоров. Однако существенным недостатком данных соединений является их малая растворимость в большинстве органических растворителях. Введение алкильного заместителя с количеством атомов углерода больше восьми должно привести к увеличению их растворимости в органических растворителях, а также появлению возможности получения мономолекулярных слоев комплексов по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Нами получена серия новых комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с 2-этоксibenзойной, 4-этоксibenзойной, 2-додецилоксибензойной и 4-октилоксибензойной кислотами состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0-6$.

По данным ИК спектров установлено, что все используемые лиганды координируются с ионами лантаноидов бидентатно через карбоксильную группу, атом кислорода эфирной группы в координации не участвует.

По данным спектров фосфоресценции комплексов гадолиния(III) установлены значения возбужденных триплетных уровней лигандов: 22110, 22790, 22580, 22660 cm^{-1} для 2-этоксibenзойной, 4-этоксibenзойной, 2-додецилоксибензойной и 4-октилоксибензойной кислот соответственно. Исходя из механизма люминесценции и значений разницы между триплетным уровнем лигандов и резонансным уровнем иона лантаноида установлено, что наиболее эффективным будет внутримолекулярный перенос энергии с аниона лиганда на ион Tb^{3+} в случае 4-этоксibenзойной и 4-октилоксибензойной кислот, что было подтверждено анализом экспериментальных спектров люминесценции.

1. V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**, 153-157.

2. V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **177**, 314-323.

3. M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **202**, 10-20.

ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Д. Н. Тюрин, В. А. Котенев

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп.4
E-mail: denis@nanoproject.ru*

Работа посвящена разработке и применения систем, предназначенных для обработки информации, базирующихся на применении методов искусственного интеллекта. Выполнен анализ взаимного проникновения результатов исследований в области искусственного интеллекта и Интернет. Рассмотрены методические основы использования нейронных сетей.

Целью данной работы – применение методов распознавание образов в оптической микроскопии с использованием нейросетевых алгоритмов и возможность создать технологию прогнозирования свойств поверхности материалов.

Для этого разработана концептуальная модель и архитектура информационно-поисковой системы с улучшенным отображением смыслового содержания документированных источников физико-химической информации (ИПСД). В представленной системе с помощью самоорганизующихся нейросетевых алгоритмов выявляются и исследуются зависимости между различными характеристиками входных образов и выделяются сегменты по схожим признакам. Конкретные информационные документы при этом связываются со своими областями пространства образов, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс.

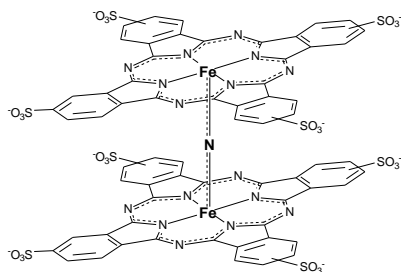
В результате поиска был определен ряд специфических электрофизических режимов формирования металл-оксидных core-shell структур на основе железа, позволяющих при определенных условиях окислирования сформировать металл-оксидные вискеры и core-shell – структуры на основе железа с контролируемым в больших пределах размером. Разработанная модель ИПСД протестирована на примере сетевого поиска нанотехнологий для формирования металл-оксидных наноструктур заданной морфологии и состава на основе железа в условиях низкотемпературного окисления core-shell нанокompозитов железа.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОГО μ-НИТРИДОДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА

С.С. Иванова, И.А. Деревеньков, Е.В. Кудрик, С.В. Макаров, П.А.
Стужин

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

μ-Нитридокомплексы фталоцианинов с железом привлекают большое внимание исследователей в качестве весьма перспективных катализаторов для активации пероксида водорода и окисления различных субстратов [1]. μ-Нитридодимеры проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с мономерной формой и соответствующими μ-оксодимерами. Это обусловлено, вероятно, способностью μ-нитридного мостика к стабилизации низкоспиновых состояний атомов железа в различных степенях окисления [2]. К настоящему моменту получены μ-нитридодимеры μ-N(FePcR₄)₂ (R=Bu [3], AlkO [4], AlkSO₂ [5]), хорошо растворимые в органических растворителях. Мы получили водорастворимый μ-нитридодимерный комплекс сульфированного фталоцианина, μ-N(FeTSPc)₂, синтез которого может проходить двумя путями – сульфированием μ-нитридодимера



незамещенного фталоцианина μ-N(FePc)₂ хлорсульфоновой кислотой с последующим гидролизом или термолизом азидо-комплекса Fe(III) тетрасульфопталоцианина [(N₃)₂FeTSPc]⁻ в уксусной кислоте. Полученный комплекс был охарактеризован с помощью масс-спектрометрии, ЭПР, видимой, ¹H ЯМР, и ИК спектроскопии. Было изучено его состояние, и показана высокая устойчивость μ-нитридо мостика Fe^{III/2}---N---Fe^{III/2} по сравнению с μ-оксо мостиком Fe^{III}---O---Fe^{III} в μ-O(FeTSPc)₂ в водных растворах с различной кислотностью, а также в условиях восстановления-окисления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-91054).

1. Kudrik E. V., Sorokin A. B. *Macroheterocycles*, **2011**, 4, 145-160.
2. Silaghi-Dumitrescu R., Makarov S. V., Uta M.-M., Dereven'kov I. A., Stuzhin P. A. *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1140-1145.
3. Sorokin A. B., Kudrik E. V., Bouchu D. *Chem. Commun.* **2008**, 2562-2564.
4. Kudrik E.V., Afanasiev P., Bouchu D., Sorokin A.B. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, 15, 583-591.
5. (a) İşci Ü., Afanasiev P., Millet J.-M.M., Kudrik E.V., Ahsen V., Sorokin A.B. *Dalton Trans.* **2009**, 7410-7420. (b) Afanasiev P., Bouchu D., Kudrik E.V. *et al. Dalton Trans.* **2009**, 9828.

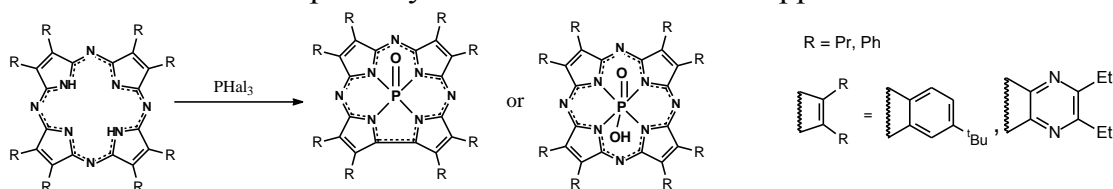
КОМПЛЕКСЫ ФОСФОРА С β -ЗАМЕЩЕННЫМИ И АННЕЛИРОВАННЫМИ ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ

С.С. Иванова, О.И. Койфман, Ю. Морыганова, Д.С. Сальников, П.А. Стужин

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

При обработке фталоцианина галогенидами фосфора наблюдается необычная реакция сжатия макроцикла с образованием фосфор(V) тетрабензокорролазина [1]. Эта реакция использовалась также для получения арил-замещенных фосфор корролазинов, при последовательном восстановительном деметаллировании и комплексообразовании которых образуются комплексы корролазинов с переходными металлами в высоких степенях окисления [2]. Однако, ни безметалльный тетрабензокорролазин, ни его комплексы с переходными металлами до сих пор не были получены и описаны. Более того, механизм реакции сжатия порфиразинового кольца с образованием корролазинового макроцикла остается неясен. Вероятно, возможность применения этой методики для получения различных корролазинов в значительной степени зависит от природы заместителей в молекуле исходного порфиразина. Мы изучили реакции взаимодействия порфиразинов с различными заместителями в β -положениях ($R = Ph$, аннелированные бензольные, пиразиновые, триазазольные кольца) с галогенидами фосфора(III) (PCl_3 , PBr_3). Образование фосфорного комплекса порфиразина и/или корролазина зависит как от структуры исходного порфиразина так и от условий реакции.

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии, 1H , ^{31}P ЯМР, видимой и ИК спектроскопии. Было также изучено их взаимодействие с кислотами и восстановителями. На основании данных по рКа, полученных методом спектрофотометрического титрования в среде $CF_3COOH-CH_2Cl_2$ было показано, что способность мезо-атомов азота в структуре корролазинов участвовать в кислотно-основном взаимодействии значительно ниже по сравнению с соответствующими порфиразинами. Было обнаружено, что в случае фосфор(V) комплекса тетрабензокорролазина $OPCzTB'Vu_4$ в разбавленных растворах CF_3COOH образуется окисленная катион-радикальная форма $[OPCzTB'Vu_4]^+$, что теоретически может быть использовано при получении безметалльного корролазина.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00204).

1. Li J., Subramanian L.R., Hanack M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2759-2767.
2. a). Mandimutsira B.S., Ramdhanie B., Todd R.C., Wang H., Zareba A.A., Czernuszewicz R., Goldberg D.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15170-15171. b). Fox J.P., Ramdhanie B., Zareba A.A., Czernuszewicz R., Goldberg D.P. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6600-6608.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Andreyko E.A. 91
Berezin D.B. 50
Berezin M.B. 50
Borczyskowski C. 9
Burdukov A.B. 28
Davydov V.V. 75, 76
Drogoва G.M. 76
Gediminas Jonusauskas 11
Hieu T.H. 75
Kalinina Maria A. 14
Karimov D.R. 50
Koifman O.I. 9
Kolyadina N.M. 75, 76
Kotsuba V.E. 57, 75, 76
Kustov A.V. 50
Makarov V.V. 50
Padnya P.L. 91
Semeikin A.S. 50
Sheinin V.B. 9
Smirnova N.L. 50
Sorokin Alexander B. 5
Stoikov I.I. 91
Zenkevich E.I. 9
Абдулаева И.А. 29, 63
Агафонкина М.О. 60
Агеева Е.С. 61
Агеева Т.А. 61
Азорина А.А. 66
Аймуханов А.К. 15
Акопова О.Б. 89, 94
Аксёнова Н.А. 49
Аксёнова Ю.В. 34
Александрова Н.А. 90
Алфимов М.В. 7, 37, 95, 96, 98, 111
Андреев В.Н. 47
Андреева Н.П. 60
Андреев Ф.А. 81
Анисимов А.В. 79
Антипин И.С. 64, 65, 73, 78, 88
Арсланов В.В. 12, 27, 33, 35, 42, 46, 106, 107
Атабекян Л.С. 92, 95
Афанасьев П. 24
Бабайлов С.П. 51
Багдашкин А.Л. 25
Базанов М.И. 32, 66
Бакиров А.В. 12
Баулин В. Е. 46, 77
Белушенко А.О. 93
Белых Д.В. 80
Березин Д.Б. 18, 32, 38, 66, 80
Березин М.Б. 38
Березина Н.М. 32, 66
Бессмертных-Лемён А.Г. 22, 31, 33
Бинюков В.И. 48
Бирин К.П. 29, 62, 63
Бичан Н.Г. 85
Блохина Л.И. 68, 82
Бобылева А.А. 79
Бояков Е.Е. 30
Брагина Н.А. 49, 69
Буляк В. 40
Бумбина Н.В. 94
Бурилов В.А. 63, 65, 73, 78, 88
Бусев С.А. 30
Ваганова Т.А. 54
Валияхметова А.М. 65
Вацадзе С.З. 100
Ведерников А.И. 6, 7, 37, 39, 90, 92, 93, 95, 96, 98, 100, 103, 104, 105, 109, 110, 111, 112, 113
Волостных М.В. 22, 31
Воронова М.И. 84
Ву Тхи Тхао 32, 66
Высоцкий В.В. 33
Гаврильчик А.Н. 67
Гатиллов Ю.В. 54

Гиляр Р. 22, 31, 33
Глазова Ю.А. 79
Глебов Е.М. 44
Глушко В.Н. 68, 82
Горбачук В.В. 36
Горбунова Ю.Г. 10, 22, 23, 27,
29, 31, 35, 40, 42, 43, 62, 63,
67, 74, 81
Горохов В.В. 25
Градова М.А. 97
Громов С.П. 6, 7, 37, 39, 90, 92,
93, 95, 96, 98, 99, 100, 103, 104,
105, 109, 110, 111, 112, 113
Гусейнов С.С. 66
Давыдов В.В. 56
Демина Л.И. 43
Дмитриева С.Н. 6, 98, 103, 104
Ежов А.А. 35
Ежов А.В. 69
Ельцов И.В. 52
Емец В.В. 47
Енакиева Ю.Ю. 22, 31
Ермакова Е.В. 33, 106
Ермолина Е.Г. 34, 55
Ерохин А.А. 41
Ефремова А.А. 39
Жданов А.П. 69
Жданова К.А. 49, 69
Жижин К.Ю. 69
Заиков Г.Е. 48
Зайцев А.С. 114
Зайцева А.В. 27
Зайцева С.В. 70, 71, 72
Заполоцкий Е.Н. 51
Захарова Г.В. 99, 113
Захарчук А.В. 92
Звягина А.И. 35
Зданович С.А. 70, 71, 72
Зейниденов А.К. 15
Зиатдинова Р.В. 36
Знойко С.А. 94
Зюзькевич Ф.С. 100
Ибрагимова Р.Р. 64, 73
Ибраев Н.Х. 15, 83
Иванов Д.А. 37, 95
Иванов Е.С. 47
Иванова И.С. 77
Исанбаева Е.В. 62
Калинина М.А. 35
Камалов Г.Л. 74
Каримов Д.Р. 32, 38
Кармова Ф.М. 101
Кварталов В.Б. 56
Киракосян Г.А. 53
Клюев А.Л. 47
Коваленко Е.А. 102
Койфман О.И. 70, 71, 72
Колоколов Ф.А. 116
Колядина Н.М. 56
Коновалов А.И. 64, 65, 88
Коновалова Н.В. 25
Коншин В.В. 114
Королев В.В. 44
Криворотько Е.С. 77
Кручин С.О. 38
Кудрик Е.В. 24, 45, 61, 72
Кузнецов Ю.И. 60
Кузнецова Г.Н. 53
Кузнецова Р.Т. 34, 55
Кузьмина Л.Г. 6, 7, 95, 96, 98,
100, 103, 104, 112, 113
Курчавов Н.А. 98, 103, 105,
113
Курьяков В.Н. 97
Кустов А.В. 38
Латыпова А.Т. 78
Ле Туан Ань 56
Лебедева В.С. 101


Лебедев-Степанов П.В. 93, 109
Лобанов А.В. 13
Лобова Н.А. 90, 92, 93, 95, 96,
104, 109
Ломова Т. Н. 85, 86, 87
Луковская Е.В. 79
Макаров В.В. 38, 80
Малахова Ю.Н. 27
Малыхин Е.В. 54
Мартынов А.Г. 23, 43, 81
Мартьянов Т.П. 39
Матиенко Л.И. 48
Мельников А.А. 55
Мерзлякова А.А. 114
Мешков И.Н. 40
Миль Е.М. 48
Миронов А.Ф. 49, 69, 101
Можжухина Е. Г. 85
Моисеева А.А. 79, 100
Мосолова Л.А. 48
Мухаметшина А.Р. 78
Набиуллин И.Р. 73
Назаров В.Б. 111
Нефедов С.Е. 16, 22, 23, 31, 45
Никифоров А.С. 105, 112
Носов Р.В. 41
Нугманов Р.И. 64, 73, 78, 88
Нуриев В.Н. 100
Ососкова Е.А. 42
Пащенко В.З. 25
Петров А.А. 115
Петров Н.Х. 37, 95
Плотникова Т.А. 80
Поздняков И.П. 55
Полякова И.Н. 77
Приходченко П.В. 19
Пятова Е.Н. 77
Райтман О.А. 33, 58, 106, 107
Ревина А.А. 17, 30, 42, 108
Репина И.Н. 114
Репина Т.И. 106, 107
Росселин Й. 31
Русакова Н.В. 74
Садовская Н.Ю. 68, 82
Сазонов С.К. 96, 98, 99, 110,
113
Сафонова Е.А. 23, 43, 81
Селектор С.Л. 12, 27, 42, 46
Селиверстова Е.В. 83
Семенишин Н.Н. 55
Смирнов Ю.В. 108
Смирнова Н.Л. 38
Смола С.С. 74
Смоленцев А.Б. 44
Снурникова О.В. 74
Сокол В.И. 56
Соколов В.С. 26, 67
Соколов М.Е. 114, 115
Соловьева А.Б. 49
Соловьева С.Е. 73
Сорокин А.Б. 24
Стариков А.С. 61
Степко А.С. 109
Стойков И.И. 36, 41
Стужин П.А. 8
Суров О.В. 84
Талибова Д.К. 116
Тарабукина И.С. 80
Тимашев П.С. 49
Трубник В.С. 114
Тюляева Е.Ю. 71, 85, 86, 87
Тюрин Д. В. 45
Тюрин Д.Н. 117
Усольцева Н.В. 94
Ушаков Е.Н. 6, 39, 96, 98, 104,
110
Фатыхова Г.А. 88
Федоров Ю.В. 79

Федорова О.А. 44, 79
Федотова Т.Н. 53
Фомина М.В. 105, 111, 112,
113
Хоссейни М.В. 40
Цивадзе А.Ю. 4, 22, 23, 27, 29,
31, 33, 35, 40, 42, 43, 46, 62, 63,
74, 77, 81
Чвалун С.Н. 12
Чекалин С.В. 55
Чекмарь Д.А. 30
Чередниченко А.Г. 108
Чибисов А.К. 92, 95, 99, 113
Чураков А.В. 100
Чыонг Хонг Хиеу 56
Шапошников Г.П. 94
Шокуров А.В. 27, 30, 42, 46
Шокурова Н. А. 46
Штерн К. 22, 31
Шухто О.В. 32, 66, 80
Щербина М.А. 12
Южаков В.И. 25
Якимова Л.С. 36



- **ИК-Фурье спектрометры**

Самый широкий спектр оборудования: от компактного спектрометра для стандартных измерений до спектрометра с высочайшим разрешением для исследовательских задач.



- **FT-NIR спектрометры**

Полный модельный ряд FT-NIR спектрометров и анализаторов для самых разных задач, включая контроль технологических процессов.



- **КР-спектрометры**

КР-спектрометры и КР-микроскопы для научно-исследовательских применений.



Новейшие технологии ИК-Фурье, FT-NIR и КР- спектроскопия

Компания Bruker Optics предлагает ИК-Фурье, FT-NIR, КР- и терагерцовые спектрометры для самых различных задач.

Мы имеем более, чем 35-ти летний опыт в разработке и производстве спектрометров, на протяжении которого используем только самые новейшие технологии приборостроения.

ООО Брукер

Пятницкая ул. 50/2, стр. 1

119017 Москва

Тел. +7 495 517 9284

Факс +7 495 517 9286

E-Mail: ir@bruker.ru

Более подробная информация: www.brukeroptics.com

Спектроскопия

Innovation with Integrity

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	21
Стендовые доклады.....	59
Алфавитный указатель.....	119

V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященная 290-летию основания Российской академии наук, 15– 19 сентября 2014 г. Туапсе. 126с.

Сборник тезисов докладов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2014

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Ермакова Е.В., Звягина А.И., Тюрин Д.Н.