

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
АВТОТРАНСПОРТНИК РОССИИ



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

20 сентября – 24 сентября 2020 г.

ТУАПСЕ

УДК 544
ББК 24.5

C101 VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов :сб. тезисов докладов. — М. Издательство ИП Скороходов, 2020. - 125 с.

ISBN 978-5-6045171-4-7

С 20 по 24 сентября 2020 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, Российский фонд фундаментальных исследований, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научного совета по физической химии ОХНМ РАН. Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 125 стр., содержащий 104 работы, позволяет ознакомиться со всем спектром представленной на конференции научной информации. В издании представлены результаты исследований в области наиболее актуальных проблем и передовых направлений современной физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, в числе которых самоорганизация функциональных макроциклических молекул на поверхности раздела; сборка планарных супрамолекулярных систем на основе дискотических молекул методами Ленгмюра-Блоджетт и послойной электростатической адсорбции; супрамолекулярная биомиметика; молекулярное распознавание и сенсорика с участием краун-соединений; супрамолекулярные устройства и машины на основе макроциклических соединений; методы исследования ультратонких пленок, применение тетрапиррольных соединений при ФДТ. Работы участников конференции, посвященные развитию новых принципов управления молекулярными машинами и устройствами, лежат в русле самого современного тренда развития мировой науки и соответствуют передовому международному уровню.

Сборник тезисов докладов выпущен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-22025).

Рецензионная комиссия:

Селектор С.Л., Райтман О.А.

Ответственный редактор:

Райтман О.А.

Редакционная коллегия:

Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.

Материалы конференции представлены в авторской редакции

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-6045171-4-7

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2020

© ИП Скороходов В.А., 2020

© Авторы, 2020

«Изд. КарниПро», 2020

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

Программный комитет

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

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (РХТУ, Москва) - председатель	к.х.н. Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Красносельская Е.Н. (РХТУ, Москва)
к.х.н. Колоколов Ф.А. (РХТУ, Москва)	Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва)	Куцыбала Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Клюев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)	Шепелева И.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)	Коряко Н.Е. (ИФХЭ РАН)

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цивадзе А.Ю.

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

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

На основе синтезированных новых классов макроциклических соединений разработаны:

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

Рассмотрены инновационные проблемы на пути реализации результатов фундаментальных исследований.

СОВРЕМЕННЫЙ АРСЕНАЛ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ – ПОРФИРИНОИДОВ

Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Г. Мартынов²

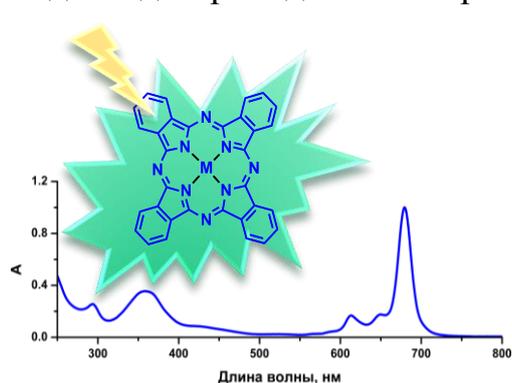
¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН;

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Разработка новых типов фотосенсибилизаторов и детальное изучение механизмов их действия является одной из актуальнейших областей исследований в связи с решением целого ряда медицинских и экологических задач, таких как ранняя диагностика и терапия кожных онкологических заболеваний, в том числе стоматологических, заболеваний внутренних органов, а также для создания бактерицидных материалов.

В докладе приводится обзор современных данных по направленному синтезу,



фотофизическим свойствам и возможностям применения тетрапиррольных соединений и гибридных материалов на их основе с целью получения фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии, противораковых препаратов, новых типов материалов для преобразования энергии. Особое внимание будет уделено методам пост-синтетической модификации макроциклов и настраивания их

свойств с помощью внешних факторов. В докладе будут использованы как данные, полученные в научной группе автора доклада¹⁻⁸, так и материалы ведущих научных групп из различных стран, работающих в данной области исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 19-13-00410.

Литература

- [1] I.N. Meshkov, V. Bulach, Yu.G. Gorbunova et al. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9918 – 9921.
- [2] A.N. Konstantinova, V.S. Sokolov, I. Jiménez-Munguía et al. *J. of Photochem. and Photo biol. B.* **2018**, 189, 74–80.
- [3] V.S. Sokolov, O.V. Batishchev, S.A. Akimov, et al. *Scientific Reports.* **2018**, 8, 14000.
- [4] A.G. Martynov, E.A. Safonova, A.Yu. Tsivadze, Yu.G. Gorbunova. *Coord.Chem.Rev.* **2019**, 387, 325-347.
- [5] Shekunova T. O., Lapkina L.A., Shcherbakov A. et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2019**, 382, 111925.
- [6] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., et al. *J. of Medicinal Chemistry*, **2019**, 62, 24, p. 11182-11193.
- [7] Jiménez-Munguía I., Fedorov A. K., Abdulaeva I.A., et al. *Biomolecules* **2019**, 9, 853.
- [8] Abdulaeva I.A., Birin K.P., Bessmertnykh-Lemeune A., Tsivadze A. Yu., Gorbunova Yu.G. *Coord.Chem.Rev.* **2020**, 407, 213108.

ИНЖЕНЕРНЫЕ НИОСОМЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ¹

Арсланов В.В.

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

E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com

В последние годы продукты самосборки дифильных молекул (как природных, так и синтетических), демонстрирующие богатое разнообразие различных морфологий, нашли применение в ряде областей производства и медицины. Среди них везикулы неионогенных поверхностно-активных веществ, известные как ниосомы, занимают особое место благодаря уникальной возможности их функционализации. Ниосомы обладают теми же потенциальными достоинствами, что и фосфолипидные везикулы (липосомы), они способны инкапсулировать как водорастворимые, так и неполярные молекулы, контролировать их высвобождение и служить в качестве универсальных устройств хранения и доставки для множества пока еще не реализованных применений. Кроме того, ниосомы следует рассматривать как более экономичные, химически и физически стабильные аналоги липосом. Они могут быть получены с использованием доступных поверхностно-активных веществ и методов самосборки. В подавляющем большинстве работ ниосомы исследуются с точки зрения их применения в качестве систем доставки лекарственных препаратов. На сегодняшний день актуальной является задача разработки ниосом, чувствительных к физическим воздействиям. В настоящей работе обсуждаются вопросы повышения стабильности ниосом, использования этих наноконтейнеров как носителей функциональных материалов для инженерных применений (олигомеры и их отвердители, лиганды для аналитов, ингибиторы коррозии и др.). Обсуждается адекватность планарных моделей ниосом (монослой Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт) и их использование для оценки стабильности, физико-химических характеристик и функциональных возможностей этих наночастиц.

¹ Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

КЛАТРОХЕЛАТЫ В СИНТЕЗЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КАПСУЛ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ И ПОЛИЯДЕРНЫХ СИСТЕМ¹

Дудкин С.В.¹, Волошин Я.З.^{1,2}

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

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

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями перспективного с практической и теоретической точки зрения класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1, 2]. Благодаря этим свойствам, инкапсулированные лиганды этих клеточных комплексов способны с минимальными синтетическими затратами образовывать наноразмерные и структурно-предорганизованные молекулярные ансамбли, в т.ч. координационные капсулы с необычной геометрией [3], а также большие (> 3 нм) супрамолекулярные ассоциаты, линейные или кросс-сшитые клатрохелатсодержащие полимеры с постоянной пористостью, металлорганические каркасные соединения, а также являются перспективными мономерами для получения проводящих пленок на электродах [4]. Кроме того, клатрохелаты *d*-металлов и функциональные гибридные материалы на их основе являются перспективными электро- и (пре)катализаторами для получения молекулярного водорода и синтез-газа [5].

В докладе будут представлены и обсуждены последние достижения в области синтеза как клатрохелатных лигандов, так и координационных капсул, супрамолекулярных ансамблей и полиядерных систем на их основе.

Литература

- [1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Изд-во Граница, Москва, 2018. 544 с.
- [2] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Инкапсулирование: синтез, реакционная способность и практическое использование инкапсулирование ионов и молекул*. Изд-во Граница, Москва, 2019. 752 с.
- [3] S.M. Jansze, K. Severin. *Acc. Chem. Res.* 2018, **51**, 2139-2147.
- [4] W. Liu, W. Huang, M. Pink, D. Lee *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 11844-11846.
- [5] Y.Z. Voloshin, V.M. Buznik, A.G. Dedov. *Pure Appl. Chem.*, 2020, **92**, [10.1515/pac-2019-1105](https://doi.org/10.1515/pac-2019-1105).

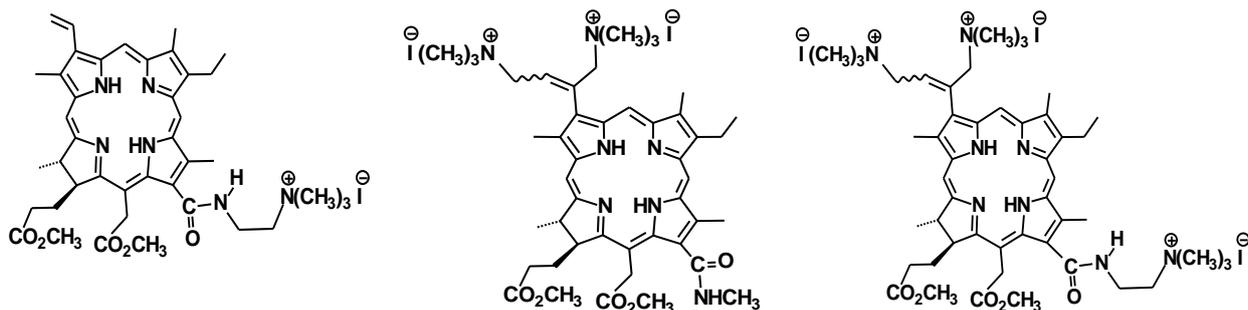
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00357) и Российского научного фонда (проект 16-13-10475).

SOLVATION, AGGREGATION AND INTERACTION OF CATIONIC PHOTSENSITIZERS WITH NON-IONIC SURFACTANT TWEEN 80

Kustov A.V.¹, Berezin D.B.²

¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, Ivanovo, Russia
e-mail: kustov@isuct.ru

² Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
Photodynamic therapy (PDT) with an appropriate photosensitizer (PS) of the second or third generation is a very promising option for inactivating various superficial tumors, bacteria, fungi *etc.*¹⁻³ PDT consists of three non-toxic essential components: a PS, visible light and oxygen. PSs are capable to be locally or systemically administered into the afflicted area, where they are able to absorb irradiated photon energy and transfer it to neighboring oxygen molecules to produce reactive oxygen species causing fatal damage of tumors or pathogens. It is known³ that the application of an appropriate carrier such as micelles, liposomes or polymers is able to increase solubility of macrocyclic PSs in water, weaken their tendency to hydrophobic aggregation and enhance PS accumulation both in tumor tissue and microbial cells. In spite of a huge number of experimental and theoretical studies, the mechanisms of these important phenomena are still incompletely understood.



Here, we focus on the behavior of chlorin PSs containing one, two or three cationic groups (see above) in water, the 1-octanol/phosphate saline buffer biphasic system and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 at various temperatures and concentrations. Our results highlight the important features of PS solvation and distribution between aqueous and lipid-like phases, nanoaggregation in aqueous media and, what is especially important, the solute interaction with the third generation carrier non-ionic surfactant Twin 80. The structural and thermodynamic aspects of these phenomena are considered and briefly discussed.

1. M. Wainwright, T. Maisch, S. Nonell et al. *Lancet Infect Dis.*, 2017, **17** (2), e49.
2. A.V. Kustov, T.V. Kustova, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, D.B. Berezin, *Dyes & Pigments.*, 2020, **173**, 10948.
3. D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, *J. Mol. Liq.*, 2019, **283**, 532.

The reported study was funded by the Russian Foundation of Basic Researches, project number 20-03-00153.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ДВУХПАЛУБНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Мартынов А.Г.¹, Сафонова Е.А.¹, Половкова М.А.¹, Ягодин А.В.¹,
Лапкина Л.А.², Бирин К.П.¹, Киракосян Г.А.^{1,2}, Уголкова Е.А.², Ефимов Н.Н.²,
Минин В.В.², Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

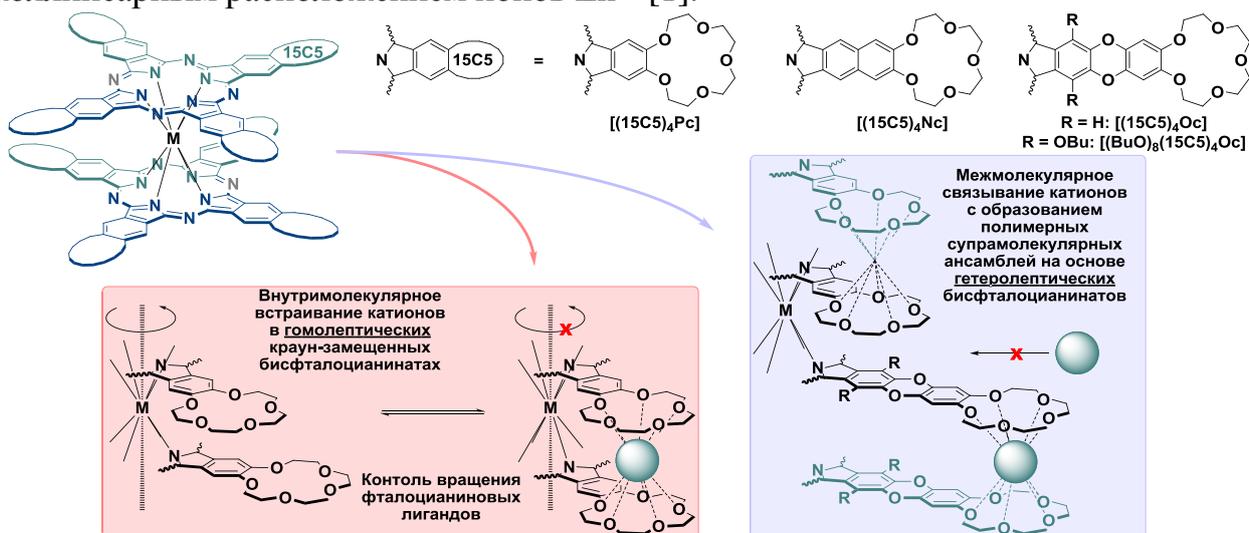
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, E-mail: Martynov.alexandre@gmail.com

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

Разработка подходов к созданию полиядерных комплексов лантанидов с контролируемым расположением спиновых центров является одной из ключевых задач при создании высокоэффективных молекулярных магнитных материалов.

В данной работе для решения этой задачи предлагается использование катион-индуцированной сборки окта-краун-замещенных комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами с образованием супрамолекулярных ансамблей, чья архитектура определяется расположением краун-эфирных групп в заслоненной конформации молекулы. Так, если вертикальные проекции краун-эфирных групп совпадают, то катионы калия встраиваются в полости между макроциклами, и образование полиядерных ансамблей не происходит.

Нами были впервые синтезированы и исследованы окта-краун-замещенные двухпалубные гетеролептические комплексы, содержащие различные комбинации фтало-, нафтало- и оксантреноцианиновых лигандов. В заслоненных конформациях таких молекул не наблюдается перекрывание краун-эфирных групп, что исключает возможность внутримолекулярного встраивания катионов калия, благодаря чему данные комплексы образуют полиядерные супрамолекулярные полимеры с коллинеарным расположением ионов Ln^{3+} [1].



[1] Martynov A.G. et al., *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 13, 9424

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №18-73-10174.

ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ НАНОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ: МЕТОДЫ, ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ¹

Наумов А.В.^{1,2}

¹ *Институт спектроскопии РАН (ИСАН),*

Москва, Троицк, Физическая улица, 5; E-mail: naumov@isan.troitsk.ru

² *Московский Педагогический Государственный Университет (МПГУ),*

Москва, Малая Пироговская улица, 29; E-mail: av.naumov@mpgu.su

www.single-molecule.ru

Обсуждаются методы и основные достижения в области исследования оптических спектров одиночных органических молекул, внедренных в низкой концентрации в твердотельные матрицы. Актуальность развития методов флуоресцентной наноскопии определяется востребованной возможностью изучения фотохимических и фотофизических свойств сложных органических молекул в отсутствие ансамблевого усреднения - т.е. на уровне отдельных молекул. [1] Так, одним из стратегически важных направлений развития тематики является спектроскопия новых макромолекулярных соединений (металл-органических комплексов, молекулярных наномашин). [2]

Комбинированное использование различных методик флуоресцентной наноскопии открывает беспрецедентные возможности как для решения широкого круга фундаментальных задач во многих областях современной науки и техники, так и для прикладного применения в технологических процессах производства современных сверхчистых материалов, синтеза материалов с заданными свойствами, для развития инструментальной базы физической химии, нанотехнологий, наносенсорики и биомедицинской физики. [1]

Особый интерес представляет исследование примесных сред в широком диапазоне низких (криогенных) температур, где возможна регистрация бесфонных спектральных линий (БФЛ) отдельных молекул и, как следствие, тонкоструктурных электронно-колебательных спектров. Беспрецедентная чувствительность параметров БФЛ к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям позволяет, с одной стороны, исследовать структуру и динамику самих молекул, а, с другой стороны, взаимодействие примесных молекул с локальным (нанометровым) окружением в матрице. [3]

[1] W. E. Moerner // *Angewandte Chemie*, 54, 8067 (2015).

[2] Y. G. Gorbunova et al. // *Macroheterocycles*, 10, 400 (2017).

[3] A.V. Naumov // *Physics-Uspekhi*, 56, 605 (2013).

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00923). Работы проводятся при поддержке МОН РФ, проект «Новая лаборатория физики перспективных материалов и наноструктур» МПГУ в сотрудничестве с ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» (АААА-А20-120061890084-9).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Селектор С.Л.¹

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

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

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

Выход на новый уровень характеристики планарных систем открывает применение рентгеновских методов исследования с использованием синхротронного излучения. В работе представлены примеры, демонстрирующие возможности методов XRR, спектроскопии XANES и стоячих рентгеновских волн при изучении параметров ультратонких плёнок на жидких и твёрдых подложках. Особый интерес представляют работы, в которых для характеристики свойств планарных супрамолекулярных систем используются сочетания различных физико-химических методов. Например, большой объем информации позволяет получить сочетание электрохимических измерений с оптоволоконной спектроскопией и методом ППР, а также параллельное проведение измерений методами электронной спектроскопии и рентгеновскими методами. С помощью таких измерений была доказана возможность управления структурой монослоя путем изменения состава субфазы - введения катионов, «инертных» по отношению к комплексообразованию с компонентами монослоя, а также возможность редокс-изомерных превращений в монослоях бисфталоцианинатов лантанидов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20187 мол_а_вед).

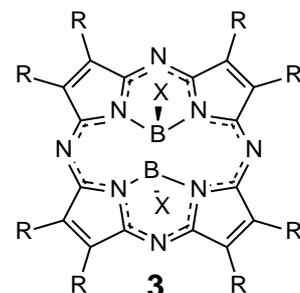
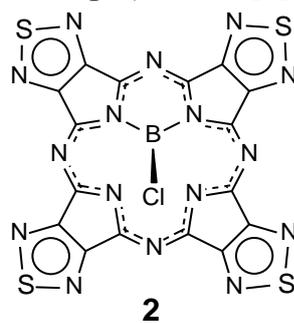
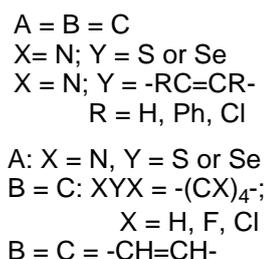
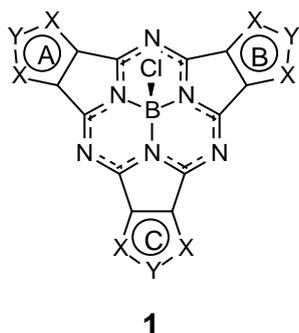
КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРАЗИНОИДОВ С НЕМЕТАЛЛАМИ.

1. СУБПОРФИРАЗИНЫ И ПОРФИРАЗИНЫ БОРА(III)

Стужин П.А.¹, Жабанов Ю.А.¹, Пахомов Г.Л., Скворцов И.А.¹, Хамдуш М.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: stuzhin@isuct.ru

В докладе обобщаются литературные и собственные данные авторов по исследованию комплексов бора(III) с порфиразинами и их сокращенными аналогами субпорфиразинами. Вследствие малого ионного радиуса атома бора в процессе темплатной конденсации ненасыщенных и гетероароматических вицинальных дикарбонитрилов в присутствии галогенидов бора(III) образуются трёхлепестковые комплексы – субпорфиразины бора(III) (**1**) [1-4]. Обнаружено, что в качестве побочного продукта в случае 1,2,5-тиадиазолбного производного может получаться порфиразин бора(III) с бидентатной цис-координацией атома бора (**2**) [1]. Комплексы с двумя цис-координированными атомами бора получают при взаимодействии безметалльных порфиразинов с галогенидами бора(III) (**3**) [5].



В докладе представлены результаты исследований строения, спектральных и электрохимических свойств субпорфиразинов с аннелированными 1,2,5-тиадиазол-, 1,2,5-селенадиазол- и пиразиновыми фрагментами как симметричного, так и несимметричного строения, а также перспективы их применения в качестве акцепторных материалов в органической электронике.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №1713-01522п.

1. Hamdoush, M.; Ivanova, S. S.; Pakhomov, G. L.; Stuzhin, P. A. *Macroheterocycles*, **2016**, 9(3), 230-233
2. Stuzhin, P. A.; Skvortsov, I. A.; Zhabanov, Yu. A.; et al. *Dyes and Pigments*, **2019**, 162, 888-897.
3. Hamdoush, M.; Nikitin K., Skvortsov, I.; Somov, N.; Zhabanov, Yu.; Stuzhin, P.A. *Dyes and Pigments*, **2019**, 107584
4. Hamdoush, M.; Somov, N. V.; Ivanova, S. S.; Stuzhin, P.A. *Macroheterocycles*, **2020**, 13(1), 19-22.
5. Tay, A.C.Y., Frogley, B.J., Ware, D.C., et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3057.

МОДЕЛЬНЫЕ МОНОСЛОЙНЫЕ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ С ПОМОЩЬЮ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ¹

Шокуров А.В.¹, Новак Д.^{1,2}, Островерхов П.В.², Грин М.А.², Зайцева А.В.¹,
Райтман О.А.^{1,4}, Moroté F.³, Cohen-Bouhacina T.³,
Grauby-Heuwang C.³, Селектор С.Л.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, Москва, Ленинский проспект, 31к4*

²*МИРЭА-Российский технологический университет, 119454 Москва, проспект Вернадского, 78*

³*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), UMR-CNRS 5798, Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération, Talence Cedex 33405, France*

⁴*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9*

Клеточная мембрана является одной из основных мишеней фотодинамической терапии (ФДТ) рака и бактериальных заболеваний. Высокая сложность этого биологического объекта объясняет современную тенденцию к изучению эффективности фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ на более простых искусственных липидных системах, имитирующих такие мембраны. Однако предварительный анализ эффективности ФС затруднен сложностью построения моделей и/или реализации необходимых измерительных методик.

В данной работе, предложен довольно простой способ быстрого сравнительного анализа новых ФС с точки зрения фотодеградации модельных мембран. Разработан метод получения искусственных монослойных липидных мембран с включением исследуемых ФС на поверхности твердых подложек. К подобным системам могут применяться простые и быстрые методики оценки их макроскопических характеристик, такие как измерение угла смачивания, спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса и электрохимическая импедансная спектроскопия. В качестве доказательства правомерности такого подхода мы применили эту комплексную методологию к двум производным бактериопурпуринимида — фотосенсибилизаторам с уже доказанной эффективностью в предклинических испытаниях. В работе показано, что широкий набор физико-химических методов анализа может быть использован не только в многопараметрическом мониторинге для исследования фундаментальных механизмов фоторазрушения модельных липидных мембран под действием активных форм кислорода, генерируемых ФС, но и для сравнения эффективности перспективных фотосенсибилизаторов в липидных структурах, имитирующих биологические мембраны клеток живых существ.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (совместный Российско-Французский грант РФФИ-НЦНИ № 17-53-150013 (Российская сторона) и PRC-1520 (Французская сторона)).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМИЗМА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Райтман О.А.

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

Одним из важных направлений супрамолекулярной химии является молекулярный дизайн, синтез и изучение физико-химических свойств фотохромных соединений. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных поверхностей. С развитием ультратонких оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы). Одним из новых методов для изучения поведения супрамолекулярных систем является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время. Возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физико-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Также пристальное внимание привлекает поверхностный плазмонный резонанс в сочетании с электрохимическими измерениями. При такой комбинации открываются широкие возможности для изучения биоэлектродокаталитических свойств ферментативных электродов и создания новых оптических биосенсоров на их основе. Кроме того, одним из перспективных, но еще не достаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для изучения поведения фотохромных систем в растворах и на твердых подложках.

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

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В МЕЗО-НИТРОФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАХ И ИХ ХИМИЧЕСКИХ ДИМЕРАХ

Э.И. Зенькевич¹, Е.И. Сагун²

¹Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Беларусь; E-mail: zenkev@tut.by

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Б, 220072 Минск, Беларусь; E-mail: sagun@imaph.bas-net.by

К настоящему времени экспериментально и теоретически обоснована принципиальная роль процессов фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) в реакционных центрах *in vivo*. Соответственно, для моделирования такого рода процессов и разработки фотовольтаических ячеек в современных нанотехнологиях предложены и исследуются разнообразные по структуре и свойствам искусственные мультикомпонентные комплексы, в которых тетрапиррольные макроциклы ковалентно связаны с акцепторами электрона различной природы.

Нами показано, что при 295 К для моно- и димезо-фенилзамещенных октаэтилпорфиринов и химических димеров на их основе, содержащих электроноакцепторную NO_2 -группу в *орто*-положении фенильного кольца, стерические взаимодействия объемных заместителей в β -положениях пиррольных колец и нитрогруппы способствуют прямому перекрытию молекулярных орбиталей взаимодействующих субъединиц, что приводит к эффективному тушению флуоресценции за счет прямого переноса электрона с S_1 -уровня на нижележащее состояние с переносом заряда по механизму “through-space”. Для этих соединений перенос электрона в неполярных средах (константа скорости $k_{et}^S = (3,2 \div 9,5) \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$) является неадиабатическим, тогда как в сильно полярных растворителях ($k_{et}^S = 2,0 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$) возможно проявление эффектов адиабатичности. Для соединений, имеющих NO_2 -группу в *мета*- или *пара*-положениях фенильного кольца, неадиабатический перенос электрона с S_1 -уровня менее эффективен как в полярных ($k_{et}^S = (0,2 \div 5) \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$), так и в неполярных средах ($k_{et}^S = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$). В этом случае перенос осуществляется с участием молекулярных орбиталей фенила (механизм “through-bond”), а его эффективность зависит от орбитальной электронной плотности в *мета*- и *пара*-положениях фенильного кольца. На основании полученных экспериментальных данных и анализа закономерностей переноса электрона в рамках теории Маркуса предложена энергетическая схема процессов релаксации энергии электронного возбуждения в исследованных соединениях с участием состояний с переносом заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2020 3.03, Беларусь) и Гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г.

УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФИЛЬНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И СПИРОНАФТОКСАЗИНАМИ¹

Красносельская Е.Н.¹, Райтман О.А.^{1,2}, Колоколов Ф.А.¹

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь, 9; kolokolov@muctr.ru*

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Комплексы трехзарядных ионов лантаноидов с различными ароматическими соединениями, в том числе с карбоновыми кислотами и спиронафтоксазинами, характеризуются эффективной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасной области спектра. В то же время большинство синтезируемых комплексов ряда ароматических карбоновых кислот с различными лантаноидами обладают низкой летучестью и плохо растворимы в органических растворителях, что влияет на перспективы их использования в качестве люминесцентных материалов. Функционализация ароматических карбоновых кислот алкильными заместителями может приводить к увеличению растворимости комплексных соединений в органических растворителях.

В связи с этим в настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны комплексы лантаноидов с длинноцепочечными ароматическими карбоновыми кислотами и спиронафтоксазинами. К преимуществам таких систем следует отнести хорошую растворимость в высоколетучих органических растворителях, в том числе в хлороформе, что открывает широкие перспективы получения тонких пленок из этих соединений методом полива на вращающуюся подложку (spin coating) и с помощью технологии струйной печати. Кроме того, дифильность молекулы обеспечивает возможность формирования монослоев Ленгмюра из синтезированных комплексов на границе раздела вода-воздух и переноса мономолекулярных пленок этого соединения на твердые подложки.

Для всех синтезированных соединений были изучены спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции в растворе, твердом виде и в виде ультратонких пленок, полученных различными методами. На основании полученных данных установлено, что при переходе от раствора к твердому веществу и тонкопленочному материалу значительных изменений в положении пиков люминесценции не происходит, но существенно меняется интенсивность люминесценции, что может быть связано с концентрационным эффектом тушения и физическими факторами.

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

ТОПОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОРОНАЧАСТИЦ -ПЕРСПЕКТИВНОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ АНТИГЕНОВ И УСТОЙЧИВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

В.А. Котенев, А.А. Аверин, Д.Н. Тюрин

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

Москва, Ленинский пр., 31

Характерной особенностью окислительно-восстановительных топохимических реакций с участием металл-оксидных частиц является пространственная локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции. Причины локализации топохимических реакций обычно связаны с наличием дефектов в металлических и металл-оксидных кристаллах, малой подвижностью ионов, атомов или молекул, образующих кристаллическую решётку, а также каталитическим влиянием твёрдого или газообразного продукта реакции. Очевидно, возможности контроля и интенсификации этих процессов в значительной мере определяют развитие методов синтеза новых типов N-мерных металл-оксидных наночастиц, что представляет несомненный практический интерес.

Инженерные неорганические наночастицы (ИНЧ) являются одним из ключевых элементов для развития нового поколения диагностических, терапевтических, визуализирующих агентов и препаратов для выявления и лечения ряда физиологических нарушений. ИНЧ обычно состоят из металлических или редкоземельных атомов с физико-химическими, оптическими, магнитными свойствами, связанными с их размерами. Эти объекты представляют собой перспективные био-агенты, поскольку их размеры приближаются к размерам таких биологических объектов как вирусы, белки или ДНК. Однако при использовании ИНЧ *in vivo* возникает ряд важных проблем, включая коллоидную нестабильность, опсонизацию циркулирующими иммуноглобулинами, клиренс иммунной системой и в некоторых случаях потерю физических свойств. Чтобы обойти эти ограничения, наночастицы обычно покрывают лигандами или полимерами или функционализируют пептидными последовательностями. Эти стратегии функционализации наночастицы являются необходимым условием для точной доставки к целевым клеткам и органам. Однако из-за как правило повышенной химической активности биологических сред эти усилия не всегда оказываются достаточными.

В данной работе исследуются возможности локализованного лазерного топохимического синтеза с Раман-контролем так называемых «urchin-like» неорганических и в частности металл-оксидных короначастиц, состоящих из металлического ядра и короны вытянутых кристаллических оксидных наночастиц, растущих перпендикулярно из поверхности ядра короначастицы. Такие наночастицы металла, из которых происходит клумбообразный радиальный рост 1-мерных оксидных вискеров, потенциально способны выступать в качестве эффективной платформы-носителя как для стабилизации антигенов, так и «закрепления» устойчивых функционализирующих покрытий. Это связано в частности с удачной комбинацией выраженных функциональных свойств оксидной короны (магнитных, оптических, адсорбционных), ее химической стойкости и крайне надежной и воспроизводимой технологией синтеза металл-оксидных короначастиц практически любого размера ядра (от десятков нм до десятков мкм). Так, показано, что трехмерные коронаподобные структуры Fe - α -Fe₂O₃ формируются термообработкой частиц порошка железа на воздухе от 280 до 480°C. Оксидирование частиц железа при вариации и подборе температуры и парциального давления окислителя позволяет получать N-мерные металл-оксидные короначастицы с магнетитовой, маггемитовой или гематитовой короной, обладающие размерами и структурой биологических короначастиц и коронавирусов, вместе с тем обладающие достаточно высокой удельной площадью активной поверхности магнетит-гематитовой короны на единицу объема материала.

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

¹Хасбиуллин Р.Р., ¹Суровяткина Е.В., ^{1,2}Шапагин А.В.

¹ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31/4

e-mail: khasbiullin@techno-poisk.ru

²Московский авиационный институт

г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

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

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

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

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

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

МЕЗО-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НИТРО- И АМИНОГРУППАМИ: СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ

Н.В. Коновалова¹, В.А. Ольшевская², В.М. Алпатова²

¹*РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86*

²*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28*

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, наноразмерных молекулярных машин и материалов для применения в медицине, сенсорике, молекулярной фотонике и оптоэлектронике. 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.

Практическое применение производных порфиринов во многом зависит от структуры заместителей на периферии макроцикла. В связи с этим были разработаны многочисленные методы функционализации легкодоступных порфиринов, особенно мезо-тетраарилпорфиринов. Актуальность получения мезо-тетраарилпорфиринов, содержащих функциональные нитро- и аминогруппы, обусловлена главным образом очень привлекательной реакционной способностью и универсальностью этих двух функциональных групп. Нитропорфирины широко используются в качестве исходных материалов: они могут подвергаться реакциям нуклеофильного присоединения и замещения с широким спектром нуклеофилов. Восстановление нитрогруппы расширяет возможности дальнейшей функционализации порфиринов через аминогруппу.

В данном докладе будут рассмотрены методы получения нитро- и аминозамещенных мезо-тетраарилпорфиринов и способы их дальнейшей функционализации с целью создания биологически активных и фотоактивных конъюгатов для различных областей применения.

ПАРАМАГНИТНЫЙ ЯМР/МРТ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНИДОВ: ОТ ОЦЕНКИ ДИНАМИЧЕСКИХ, ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДИАГНОСТИКЕ И ОЦЕНКЕ РАДИОЧАСТОТНОГО НАГРЕВА

С.П. Бабайлов,¹ Е.Н. Заполоцкий,¹ Е.С. Фомин²

1 Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,

2 Федеральный исследовательский центр «Институт цитологии и генетики СО РАН» babajlov@niic.nsc.ru

В парамагнитных комплексах лантанидов (Ln) благодаря лантанид-индуцированным сдвигам (ЛИС) и увеличению скоростей релаксации (ЛИУСР) на несколько порядков расширяется диапазон измеряемых констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с соответствующим диапазоном в родственных парамагнитных соединениях [1]. Путем оптимизационного анализа ЛИС и скоростей релаксации (включая Кюри-спиновый вклад в ЛИУСР) удается одновременно определять строение комплексов, молекулярную динамику и локальную температуру в растворе. Этот методический подход проиллюстрирован рядом примеров ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²³Na ЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики, краун-эфиров, порфиринов, 2,2'-бипиридила, макроциклических хелатов, ДТРА-, EDTA- и DOTA-подобных лигандов, а также анионов *бета*-дикетонатов и диизобутилдитиофосфинов, координированных с Ln в растворах (где Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy и Yb). Впервые проанализированы зависимости энергии активации молекулярной динамики комплексов от ионного радиуса катионов Ln. Найденные термосенсорные свойства (как по данным ЛИС, так и ЛИУСР) предлагается использовать не только для диагностики заболеваний (онкология и воспаления), но и для контроля повышения локальной температуры, вызванного собственным радиочастотным нагревом при МРТ сканировании животных и человека. Это важно для разработки оптимальных протоколов исследований человека и животных при МРТ. Дальнейшие исследования в перспективе могут дать новую МРТ-методику, основанную на релаксационных лантанидных контрастирующих реагентах, по диагностике ряда заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026).

[1] S.P. Babailov, E.N. Zapolotsky, T.V. Basova, *Inorg. Chim. Acta* (2019), V. 493, 57-60.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА.

А.Л. Ключев^{1*}, Е.Ю. Писаревская¹, В.Н. Андреев¹, Ефимов О.Н.².

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4.*

*E-mail: klyuevchem@mail.ru

² *Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. академика Семенова, 1.*

Синтезированы и охарактеризованы с помощью спектроскопии электрохимического импеданса пленки редокс-полимера на основе поли-ортофенилендиамина (PPD), а также его композитов с кремнийвольфрамовой гетерополикислотой (PPD-SiW) и восстановленным оксидом графена (rGO).

Предложена эквивалентная электрическая схема исследованных систем при потенциале -0.2 В (Ag/AgCl). Интерпретация параметров схемы позволяет обнаружить закономерности в электрохимическом поведении композитов, связанные с их составом и строением.

Судя по сопротивлению пленки R_f , нормализованному на величину тока в максимуме анодного пика при $E = -200$ мВ, видно, что наибольшим нормализованным сопротивлением R_{f_norm} обладает чистый полимер PPD, а наименьшим - композит PPD-SiW (на 2 порядка меньше, чем чистый PPD). В ряду PPD>PPD-rGO> PPD-rGO-SiW >PPD-SiW сопротивление пленки R_{f_norm} падает, что может быть обусловлено как увеличением электропроводности композитной пленки за счет введения оксида графена, так и за счет электроактивности SiW.

Транспортные свойства (скорость диффузии протонов в толще пленки) улучшаются в ряду PPD+RGO>PPD-SiW>PPD \approx RGO-PPD-SiW. Чем быстрее протоны диффундируют (чем ниже параметры $W-R_{norm}$ и $W-T$), тем более подходит композит для электрокатализа. Наименьшее диффузионное сопротивление и скорость диффузии протонов у чистого PPD и композита RGO-PPD-SiW, что на порядок ниже по сравнению с PPD-RGO и PPD-SiW).

Ёмкость пленки, моделируемая элементом постоянной фазы CPE_{f-T} не зависит от массы полимера и у всех образцов композита имеет близкие значения. Также параметр CPE_{f-P} имеет сходные значения, близкие к 0.75 ± 0.05 , что говорит о сильной неоднородности поверхности композитных пленок.

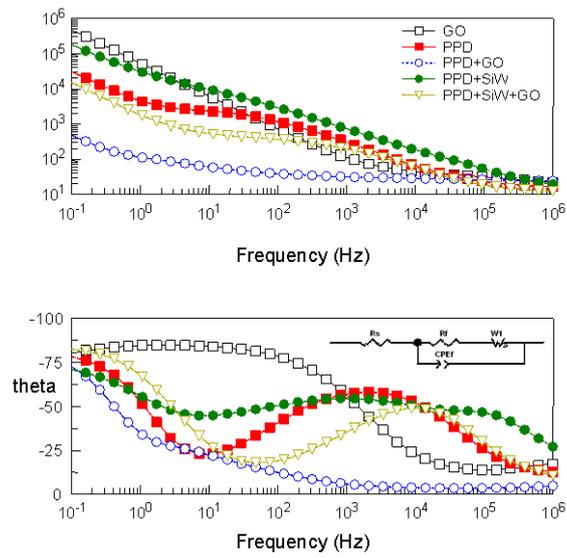


Рис. 1. Импедасные спектры композиционных материалов полученные в 1 М H₂SO₄ при потенциале -0.2 В (Ag/AgCl).

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ 3D НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ, ОКСИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ; ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПЕРЕДАЧИ ИНФОРМАЦИИ, В ОПТИКЕ И В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИЗА.¹

А.Н. Ходан¹, А. Канаев², А.А. Коновко³, А. Быков^{1,3}, А.Ю. Цивадзе¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 199071 г. Москва, Россия; E-mail: anatole.khodan@gmail.com*

² *Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France; E-mail: andrei.kanaev@lspm.cnrs.fr*

³ *МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, ГСП-1, Москва; E-mail: konovko@phys.msu.ru*

подавляющее большинство методов синтеза наноматериалов обеспечивают их получение в виде дисперсных систем: нанопорошки, различные коллоидные растворы. Обладая высокой поверхностной энергией такие нанодисперсные системы химически активны и склонны к агрегации, что существенно ограничивает их практическое применение. Одним из возможных способов решения данной научно-технологической проблемы является разработка методов получения наноматериалов, обладающих необходимыми функциональными свойствами и высокой физико-химической и структурной стабильностью.

В ИФХЭ РАН разрабатываются методы синтеза, проводятся теоретические и экспериментальные исследования физических и оптических свойств новых функциональных наноматериалов на основе пористых оксидных 3D наноструктур, поверхность которых химически модифицирована, например, металлопорфиринами, либо свободное пространство внутри 3D наноструктуры частично заполнено оксидными или металлическими наночастицами, в том числе ферро- и парамагнитными. В частности, были получены: (1) монолитные блоки функциональных 3D нанокомпозитов, обладающих заданными оптическими, диэлектрическими и магнитными свойствами для применения в оптических устройствах диапазона ИК – ТГц, в волноводных структурах, «фотонных кристаллах» и в метаматериалах для антенных решёток; (2) разработаны методы синтеза 3D нанокомпозитов, наполненных ферро- и парамагнитными наночастицами, обладающие контролируемой магнитной индукцией для применения в современных цифровых электронных устройствах; (3) на основе 3D нанокомпозитов, модифицированных макроциклическими соединениями и TiO₂, разработаны пористые среды и покрытия для фотодинамической и фотокаталитической биодеструкции патогенных микроорганизмов; (4) изучается возможность использования пористых 3D наноструктур Al₂O₃ для фотокаталитического органического синтеза.

¹ Работа выполнена при частичной поддержке: Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-53-150007), и Российского научного фонда (грант № 19-12-00402).

**УСТНЫЕ
И
СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА¹

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

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

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

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

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе порфиринов металлов активно исследуются для создания материалов благодаря возможности направленного изменения их физико-химических свойств за счет дизайна макроцикла и варьирования природы металла-комплексообразователя как в составе органического лиганда, так и в узлах образующихся каркасов. Использование порфирилфосфонатов в составе МОКП вызывает особый интерес благодаря наличию в их составе трех атомов кислорода фосфонатной группы, способных к образованию прочных координационных и водородных связей, что является ключевым фактором для получения материалов с высокой протонной проводимостью. Несмотря на перспективность использования таких материалов в качестве нового типа протонных проводников, сведения о таких МОКП крайне ограничены.¹

В докладе будет обсуждаться подход к получению новых МОКП на основе порфирилфосфонатов с рекордными характеристиками протонной проводимости (до $1 \cdot 10^{-2}$ С/см при 75°C и 95% относительной влажности). Подробно будут рассмотрены факторы, влияющие на топологию и стабильность образующихся материалов. Кроме того, будет продемонстрирована зависимость значения протонной проводимости таких систем от положения фосфонатных групп на периферии порфиринового макроцикла и природы металла-комплексообразователя.

[¹] Enakieva Yu.Yu., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S. et al. Chem. A Eur. J., **2019**, 25 (45). 10552-10556.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04036).

Каталитическая активность моно- и биядерных фталоцианинатов рутения в реакциях переноса карбена

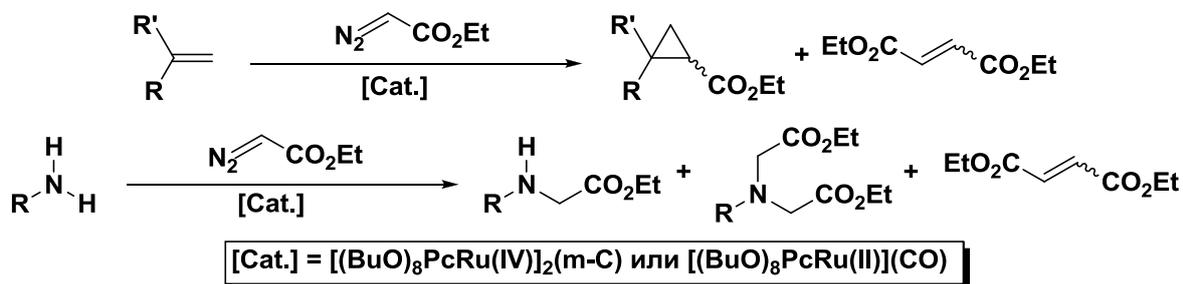
А.П. Кройтор¹, L.P. Cailler², А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,3}, А.Ю. Цивадзе^{1,3}, А.Б. Сорокин²

¹ ИФХЭ РАН, Москва, Россия; ² IRCELYON, CNRS, Villeurbanne, France;
³ ИОНХ РАН, Москва, Россия. E-mail: andreykroytor96@gmail.com

Фталоцианинаты рутения проявляют каталитическую активность в реакциях окисления органических субстратов, однако реакции переноса карбена в присутствии данных металлокомплексов мало изучены. Вместе с тем, данный тип реакций играет важную роль в синтезе различных органических соединений. Так, при использовании металлокарбенов или комплексов, образующих их *in situ*, может быть синтезирован широкий круг как замещённых циклопропанов из алкенов, так и продуктов внедрения в связи X-H.

Ранее нами впервые была исследована каталитическая активность биядерного фталоцианината рутения(IV) [(BuO)₈PcRu]₂(μ-C) **1** на примере переноса карбена в реакциях циклопропанирования стиролов и внедрения в N-H связь под действием этилдиазоацетата (ЭДА) [1,2]. Показано, что для высоких выходов целевых продуктов требуется проводить реакцию при 90°C с медленным добавлением ЭДА в реакционную смесь.

В данной работе нами впервые показано, что моноядерный фталоцианинат рутения(II) [(BuO)₈PcRu](CO) **2** проявляет повышенную каталитическую активность по сравнению с биядерным комплексом **1**. Так, реакции циклопропанирования и внедрения карбена в N-H связь протекают с высокими выходами уже при 25-40 °C, для широкого круга субстратов, содержащих как –электронодонорные, так и с электронакцепторные заместители. При взаимодействии сопряжённых аминов с ЭДА в присутствии комплекса **2** селективно образуются продукты моновнедрения в N-H связь.



- 1 A. P. Kroitor et al., *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15651–15655.
- 2 A.P. Kroitor et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**, 1923–1931.

Работа была выполнена при поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ПСЕВДОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 18-КРАУН-6-СТИЛЬБЕНА С АММОНИОАЛКИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МЕТИЛТИОСТИРИЛПИРИДИНА¹

Мартьянов Т.П.^{1,2}, Ушаков Е.Н.^{1,2}, Нуриев В.Н.³, Александрова Н.А.², Сазонов С.К.², Ведерников А.И.², Кузьмина Л.Г.⁴, Громов С.П.^{2,3}

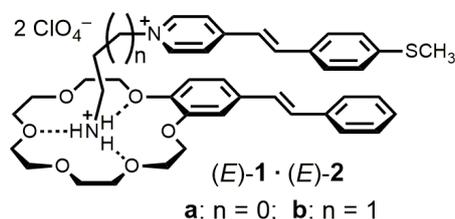
¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Академика Семёнова, 1; E-mail: martyanov.t@gmail.com

²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, ул. Новаторов, 7а; E-mail: spgromov@mail.ru

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

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

Важной фотореакцией, используемой в синтетической органической химии, является реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) непредельных соединений. Реакция *кросс*-ФЦП, протекающая между двумя разными олефинами, позволяет существенно расширить синтетические возможности. В случае, когда исходными реагентами являются донор и акцептор электронов, очень сложно предсказать возможность протекания *кросс*-ФЦП, а также ее эффективность. Насколько нам известно, в литературе имеется только один пример, когда межмолекулярная реакция *кросс*-ФЦП протекала в конкуренции с фотоиндуцированным переносом электрона (ФПЭ) [1].



В настоящей работе было показано, что 18-краун-6-стильбен (E)-1 образует с аммонийными стирильными красителями (E)-2a,b псевдодимерные комплексы (E)-1 · (E)-2a и (E)-1 · (E)-2b. Фотооблучение комплекса с красителем (E)-2b приводило к образованию *rcctt*-изомера производного циклобутана. Реакция *кросс*-ФЦП протекала с крайне низким квантовым выходом (10^{-4}). Одной из причин этого является быстрая дезактивация возбужденного состояния комплекса вследствие межмолекулярного ФПЭ.

Литература

1. E. N. Ushakov, T. P. Martyanov, A. I. Vedernikov, S. K. Sazonov, I. G. Strelnikov, L. S. Klimenko, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 150–153.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-00357).

ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

А.О. Савостьянов^{1,2,3}, И.Ю. Еремчев^{1,2}, А.А. Горшелев¹, А.С. Старухин⁴, А.В. Наумов^{1,2}

¹*Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5*

²*Московский педагогический государственный университет, г. Москва, ул. Малая Пироговская, 29/7*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 53*

⁴*Институт Физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Республика Беларусь, г. Минск, Проспект Независимости, 68
E-mail: savostianov.a@isan.troitsk.ru*

Тетрапиррольные соединения (порфирины, фталоцианины, хлорины и их комплексы с металлами) являются крайне востребованными объектами для исследования с помощью различных методов оптической спектроскопии примесного центра. В силу своей значимости для ряда биологических процессов (преобразование энергии в процессе фотосинтеза, перенос кислорода гемоглобином и др.) молекулы этого класса на протяжении уже более полувека активно изучаются с помощью селективной лазерной спектроскопии, спектроскопии выжигания спектральных провалов, спектроскопии фотонного эха.

В последние годы акцент в оптических исследованиях тетрапиррольных соединений явно сместился в сторону изучения их свойств на уровне одиночных молекул. Среди таких методов, позволяющих исследовать молекулы на уровне отдельных квантовых излучателей, важную роль играет криогенная флуоресцентная спектроскопия (наноскопия). Подобный подход основан на возможности детектировать бесфоновые спектральные линии (БФЛ) от примесных молекул в твердых, оптически прозрачных средах. Спектральные характеристики БФЛ в совокупности с возможностью определять пространственные координаты излучателя с нанометровой точностью несут в себе уникальную информацию как о процессах, происходящих внутри самой молекулы, так и о ее взаимодействии со своим локальным окружением.

В докладе будут рассмотрены как результаты исследований тетрапиррольных соединений с помощью традиционных методов оптической спектроскопии примесного центра, так и ряд оригинальных результатов в области флуоресцентной спектроскопии одиночных молекул Mg-тетраазапорфина в полимерных пленках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной темы "Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" и РФФИ (проект № 20-03-00923).

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРОФИЛЛИТОВ¹

Г.Л. Пахомов^{1,2}, А.И. Коптяев¹, В.В. Травкин², Ю.И. Сачков

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иванов, шереметьевский проспект, 7.

²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, ГСП-105; E-mail: trav@ipmras.ru

Перспективные функциональные материалы на основе макроциклических соединений для тонкопленочных электронных устройств должны сочетать устойчивые полупроводниковые характеристики с экологичностью, доступностью и простотой технологии синтеза, нанесения и/или обработки. Являясь ближайшими полусинтетическими безметалльными аналогами единственного природного полупроводника хлорофилла, феофорбиды имеют значительный потенциал применения в качестве фотоабсорберов или сенситизаторов для солнечных элементов [1].

В данной работе была изготовлена и протестирована серия тонкопленочных фотовольтаических ячеек с планарными p/n-переходами различной морфологии, в которых фотоабсорбером/донором электронов выступал метилфеофорбид *a* (Pheo), I - Рис. 1. А акцепторами – несколько разных низкомолекулярных соединений, например гексахлорированный субфталоцианин хлорида бора II (Рис. 1). Методы нанесения, вспомогательные слои и схемы устройства варьировались в зависимости от плана эксперимента, как описано ранее [2].

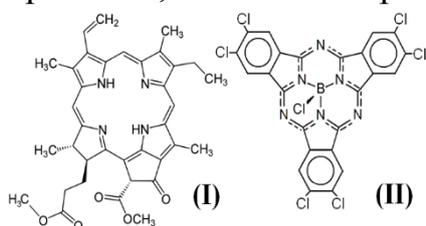


Рисунок 1

Было обнаружено упорядочение (самоорганизация) молекул Pheo при осаждении из раствора на различных поверхностях, образуя кристаллические наноструктуры с фотопроводимостью не хуже чем у их синтетических аналогов - фталоцианинов. В многослойных фотоэлектрических ячейках на основе таких наноструктур достигнуто напряжение разомкнутой цепи в диапазоне 0,60-0,85 В.

Литература

- [1] Sh. Duan et al. J. Photochem. Photobiol. A 347 49 (2017)
[2] P.A. Yunin et al. Appl. Surf. Sci. 512 145645 (2020)

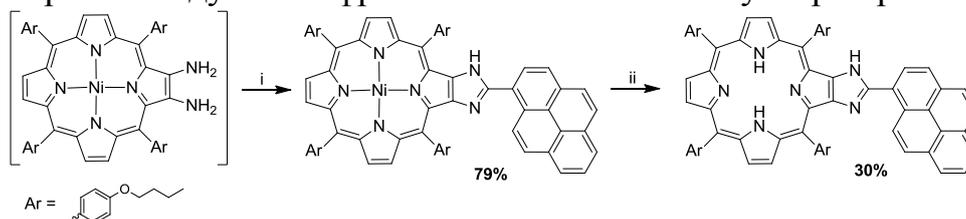
¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00285).

ФЛУОРОХРОМНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПИРЕН-ПОРФИРИНОВЫХ ДИАД¹

И.И. Шепелева¹, А.В. Шокуров¹, К.П. Бирин¹, Ю.Г. Горбунова¹, С.Л. Селектор¹
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, Москва, Ленинский проспект, 31к4

Один из подходов к дизайну современных молекулярных переключаемых оптических систем связан с созданием химических соединений, в которых сочетаются несколько флуорофорных и/или хромофорных фрагментов. При перекрывании спектра флуоресценции одного компонента со спектром поглощения другого между этими компонентами может происходить безызлучательный перенос энергии по механизму Ферстера (FRET). Характерно, что контролируемое изменение фотофизических и спектральных характеристик одного из хромофоров под действием внешних факторов может приводить к значимому изменению параметров такого FRET процесса. Данный факт можно использовать для создания молекулярных переключателей, способных к многоканальному отклику – регистрируемой флуоресценции отдельных фотоактивных компонентов молекулы.

Нами были получены порфирины, содержащие на периферийной части фрагменты пирена, полосы флуоресценции которого перекрываются с полосой поглощения порфирина в нейтральном состоянии, обеспечивая возможность переноса энергии между этими фрагментами по механизму Ферстера.



i: 1-формилпирен (10 экв), 1,2-ДХБ, 120°C; *ii*: H₂SO₄, TFA, r.t.

Анализ опубликованных спектральных данных для имидазопорфиринов показывает, что при аннелировании существенного смещения полос поглощения порфиринового макроцикла не происходит, что позволяет рассматривать имидазольный гетероцикл в качестве несопряженного мостикового фрагмента. Переключение состояний в таких системах может происходить, например, за счет электрохимического окисления/восстановления порфирина и/или его протонирования/депротонирования, которые приводят к существенному изменению его спектральных свойств, а, следовательно, к “включению/выключению” безызлучательного переноса энергии. При этом модулируемым сигналом отклика может служить флуоресценция как и тетрапиррольной части, так и пиренового фрагмента молекулы.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20187 мол_а_вед).

НОВЫЕ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ С РАСШИРЕННОЙ П-СИСТЕМОЙ

А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119087 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, E-mail: al.yagodin@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; 119991 Москва, Ленинский пр., 31, E-mail: yulia@igic.ras.ru

Несимметричные фталоцианины с расширенной ароматической системой, являются перспективными компонентами современных оптических гибридных материалов. В данной работе была исследована кросс-конденсация фталонитрила **A**, содержащего объемные диизопропилфеноксильные группы и нафталонитрила **B** с фрагментами диэтиленгликоля (Рис. 1а). В результате, с использованием хроматографических методов были выделены симметричный фталоцианин **H₂A₄** и несимметричные бензоаннелированные фталоцианины **H₂A₃B** и **H₂A₂B₂**, включая изомерные макроциклы **H₂AABB** и **H₂ABAB**.

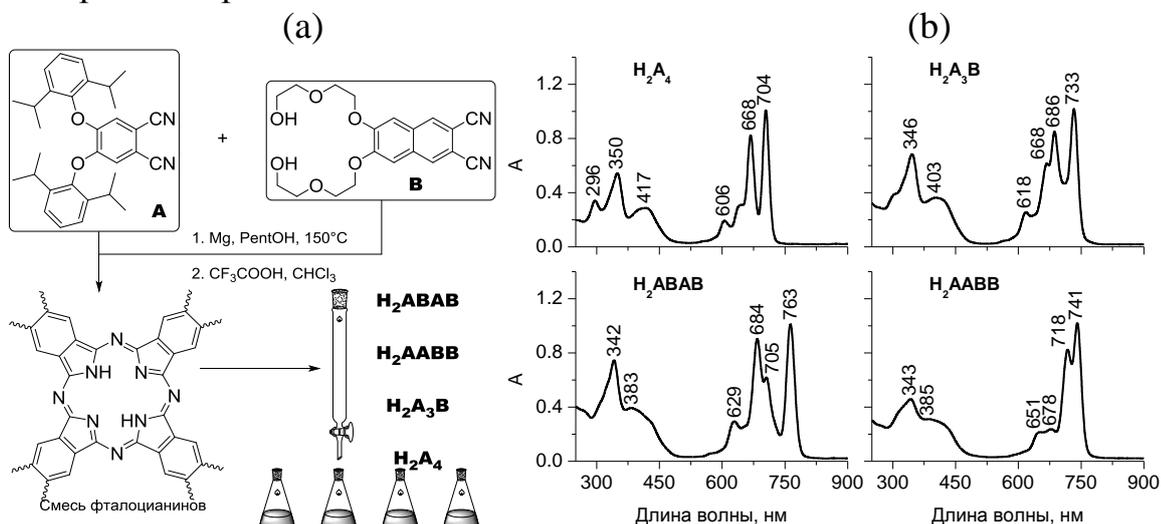


Рис. 1. Схема синтеза и электронные спектры поглощения растворов полученных фталоцианинов в хлороформе.

Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ¹H-ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСП (Рис. 1b). Снижение симметрии, возникающее при переходе от **H₂A₄** к **H₂A₃B** приводит к увеличению расщепления Q-полосы (ΔQ) с 36 до 47 нм, в то время как в случае изомеров **H₂A₂B₂**, наблюдается обратная тенденция – менее симметричный угловой изомер **H₂AABB** имеет наименьшее значение ΔQ из всех исследуемых лигандов – 23 нм, тогда как линейный фталоцианин **H₂ABAB** имеет наибольшее значение ΔQ – 79 нм.

1. A. V. Yagodin, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, Synthesis, electronic structure and NH-tautomerism of novel mono- and dibenzoannulated phthalocyanines, *Dye Pigm.*, 2020, 181, 108564.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-73-00332).

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЯ ГЕМИЦИАНИНОВОГО КРАУН-ЭФИРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КАТИОНАМИ РТУТИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ / ВОДА¹

Александрова А.В.¹, Шокуров А.В.¹, Бакиров А.В.², Щербина М.А.², Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alexandra872@gmail.com

²Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова РАН,
117393, Москва, Профсоюзная улица, д.70

Ионы тяжелых металлов относятся к одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Поступление даже небольшого количества тяжелого металла в организм приводит к серьезным проблемам со здоровьем. Поэтому детектирование катионов тяжелых металлов является актуальным направлением современной сенсорики. Исследуемый в данной работе дитиа-аза-краун-содержащий гемицианиновый хромоионофор (MolC) (Рис. 1) селективно связывает катионы ртути.

В настоящей работе с помощью *in situ* электронной спектроскопии поглощения при отражении и рентгеновской рефлектометрии исследуется влияние аналита (иона ртути) на надмолекулярную структуру монослоя Ленгмюра дитиа-аза-краун-замещенного гемицианинового хромоионофора при их взаимодействии на границе раздела воздух/вода. Выявлено, что, хотя ионы Hg^{2+} не способны образовывать комплексы с ионофорными группами краун-эфира и не нарушают организацию монослоя при низких концентрациях аналита, достаточно высокие концентрации ионов ртути в субфазе приводят к изменению его структуры. Супрамолекулярная архитектура монослоя приобретает вид, идентичный тому, который наблюдается в случае связывания аналита с монослоем, предорганизованным катионами бария. Представленное исследование дает дополнительное понимание феномена такой предорганизации.

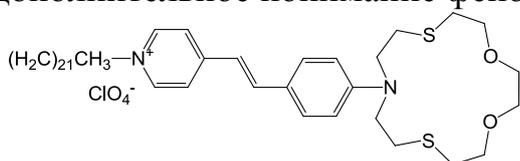


Рис. 1. Гемицианиновый хромоионофор MolC

Показано, что формирование монослоя MolC на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария

не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое за счет комплексообразования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268)

КОМПЛЕКСЫ *d*- И *f*-МЕТАЛЛОВ С ДИМЕРНЫМИ И ТРИМЕРНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАМИ

А.С. Вашурин¹, Ю.С. Марфин¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский пр-т, 7; E-mail: asvashurin@mail.ru*

В докладе проводится обзор одной из наиболее перспективных сфер применения фталоцианиновых металлокомплексов, а именно, катализа. Комплексы макрогетероциклических соединений с металлами проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях, к примеру, в практически значимых процессах образования сульфидных цепочек. Исходя из этого, перспективным направлением исследований в данной области является разработка стратегий увеличения эффективности использования катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов. Одним из решений подобной проблемы может являться введение в структуру дополнительных координационных центров, каталитически перспективных атомов металлов, промотирующих протекание заданного процесса и получением, таким образом, фталоцианинатов полиядерного типа.

Одним их простейших путей получения подобных структур является конденсация или тетрамеризация вокруг двух свободных соседних циано- групп, по меньшей мере, одном периферическом заместителе металлофталоцианина. Преимуществом данной реакции является принципиальная возможность ее проведения в жидкой фазе, а также отсутствие большого числа побочных процессов, что, в совокупности, благоприятно сказывается на выходе целевого продукта.

Помимо этого, получать структуры подобного типа можно из дифталонитрилов. Несомненным преимуществом данного метода является получение целевого продукта в одну стадию. Однако в результате подобного сплавления получается смесь, состоящая преимущественно из моно-фталоцианината и биядерного фталоцианина, что осложняет выделения последнего. Кроме этого, следует отметить, что при проведении данного синтеза в жидкой фазе наблюдается интенсивное протекание полимеризационных процессов, что, фактически, делает данный метод непригодным для использования в присутствии растворителя.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект №19-73-10107.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КОНЬЮГИРОВАННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

Д.А. Ерзунов¹, А.А. Беликова¹, С.С. Тонкова¹, Ю.С. Марфин¹, А.С. Вашурин¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский пр-т, 7; E-mail: demon_erz@mail.ru*

В зависимости от строения целевой молекулы комплекс может применяться в таких сферах как катализ, оптика, электротехника, легкая промышленность и т.д.. В данной связи, привлекательными для исследования являются фталоцианинаты редкоземельных элементов ввиду вариативности своего строения. Подобные комплексы, в первую очередь, отличаются интенсивными люминесцентными и электрохимическими свойствами.

Синтез биядерных фталоцианинатов проводился посредством темплатного сплавления соответствующих изомеров фениленбисоксидифталонитрила с безводными хлоридами редкоземельных элементов, в частности, эрбия, иттербия и лютеция. Время сплавления варьировалось в зависимости от используемых металла и нитрила и составляло от 40 до 60 мин. По завершению, наблюдалось образование сплава темно-зеленого цвета, состоящего, по данным масс-спектрометрического анализа и видам электронных спектров поглощения, преимущественно из фталоцианина-лиганда, монофталоцианината, двухпалубной структуры сэндвичевого типа, а также трехпалубной структуры сэндвичевого типа в виде примеси. Разделение и очистку производили в две стадии. На первой использовалась колоночная хроматография на силикагеле. Элюентом выступали хлороформ и смесь хлороформ-этанол (градиентное повышение концентрации 0.0%-5.0% EtOH). Таким образом, описанная выше смесь соединений была отделена от примесей полимерного типа и побочных продуктов различного состава. Далее, разделение производили посредством гель-проникающей хроматографии на геле Bio-Beads S-X1, элюируя 2.5%-ным раствором этанола в хлороформе. Очистка повторялась несколько раз до полного разделения компонентов смеси. Таким образом, были выделены фталоцианин-лиганд, монофталоцианинат, двухпалубный комплекс сэндвичевого типа.

Структуры полученных соединений были охарактеризованы посредством электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрического метода анализа, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Наибольшие выходы (порядка 10-15%) наблюдались для бисфталоцианинатов. Монокомплексы оказались весьма нестабильными, распадаясь до свободного лиганда в течение времени (даже при проведении очистки).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект №19-73-10107.

УПРАВЛЯЕМАЯ СБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКТАЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТА¹

Е.В. Ермакова¹, А.В. Шокуров¹, А.В. Зайцева¹, А.Г. Бессмертных-Лемен²,
В.В. Арсланов¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail: evermakova92@gmail.com

²ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France

В последние годы одной из важнейших задач химической науки является создание новых материалов с заданной архитектурой наноразмерных ансамблей, обладающих уникальными оптическими и электрохимическими характеристиками.

В данной работе для октазамещенного в β -пиррольное положение порфиририлфосфоната ОРРРОEt (Рис.) методом монослоев Ленгмюра осуществлена сборка протяженных планарных наноструктур.

Проведен анализ термодинамических и оптических характеристик монослоев ОРРРОEt на поверхности деионизированной воды. Форма изотермы сжатия указывает на наличие ориентационных переходов между ансамблями различной структуры, которым отвечают смещения полос в электронных спектрах поглощения. Выяснено, что архитектура монослоя и его оптические характеристики, заданные поверхностным давлением, сохраняются при переносе монослоев на твердую подложку. АСМ изображения однослойных пленок Ленгмюра-Шефера (ПЛШ) ОРРРОEt, перенесенных с поверхности деионизированной воды на слюду при трех значениях поверхностного давления, демонстрируют динамику структурных превращений в процессе сборки протяженных нанолент толщиной ~ 1 нм (Рис.).

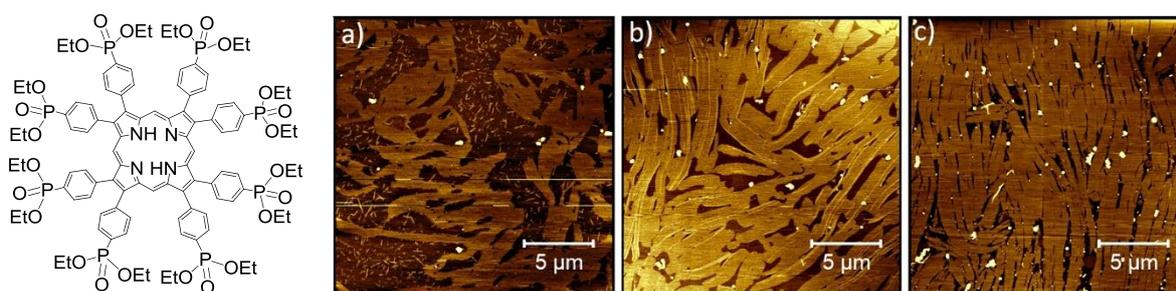


Рис. АСМ изображения однослойных ПЛШ ОРРРОEt, перенесенных с поверхности деионизированной воды на слюду при 5 (a), 14 (b) и 18 (c) мН/м.

¹ Работа выполнена при поддержке Госзадания № 01 2013 55 854.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э.И. Зенькевич¹, М.А. Степанов¹, Е.И. Сагун²

¹Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Беларусь; E-mail: zenkev@tut.by

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Б, 220072 Минск, Беларусь; E-mail: sagun@imaph.bas-net.by

Как известно, для молекул тетрапиррольных соединений (включая и хлорофиллы) спектры триплет-триплетного поглощения (разрешенные в дипольном приближении) лежат в видимой области и перекрываются с собственными спектрами флуоресценции. Поэтому в фотосинтетических антенных комплексах *in vivo*, а также в наноразмерных мультикомпонентных структурах различной морфологии с участием тетрапиррольных молекул, характеризующихся высокой концентрацией взаимодействующих субъединиц, при мощном импульсном возбуждении возможна реализация бимолекулярных аннигиляционных процессов с участием возбужденных синглетных и триплетных молекул. В таких условиях теория индуктивного резонанса предсказывает возможность дистанционного переноса энергии электронного возбуждения (ПЭ) от синглетно-возбужденных молекул донора (D) на триплетно-возбужденные молекулы акцептора (A) по схеме:



Методами кинетической (транзиентной) спектроскопии количественное исследование закономерностей такого синглет-триплет-триплетного (S-T-T) ПЭ было выполнено для твердых прозрачных растворов Хл «а» и Фео «а» в касторовом масле при низкой температуре (T=183 К), когда все диффузионные процессы, приводящие к дезактивации возбужденных триплетных состояний, полностью устранены, а термически активированная замедленная флуоресценция пигментов отсутствует. Обнаружено, что в высококонцентрированных растворах (C >1.0×10⁻² М) Хл «а» относительные квантовые выходы флуоресценции V/V₀ и интерконверсии γ/γ₀ зависят от интенсивности возбуждающего света I_{возб}, тогда как время жизни мономеров Хл «а» в триплетном состоянии не зависит от I_{возб}. Хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов (среднеквадратичное отклонение Chi²/DoF = 0.012) свидетельствует о том, ферстеровский дистанционный S-T-T ПЭ (схема 1) в растворах при C >1.0×10⁻² М и мощном импульсном возбуждении, является дополнительным каналом, приводящим к концентрационному тушению флуоресценции растворов Хл «а» и Фео «а».

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2020 3.03, Беларусь) и Гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА IN(III) КОМПЛЕКСА ТРИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ХЛОРИНА E₆*

Е.Д. Рычихина¹, С.С. Иванова¹, Ю.В. Романенко¹, Г.Л. Пахомов^{1,2}, П.А. Стужин¹
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
пр. Шереметевский, 7; E-mail: svsiv@isuct.ru

²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, ГСП-105; E-mail:
pakhomov@ipmras.ru

В природе комплексы хлорофиллов с Mg участвуют в различных фотопреобразующих процессах, их модифицированные производные используются как хромофоры при создании биоподобных солнечных ячеек разного типа [1,2]. На сегодняшний день наиболее изученными среди производных хлорофилла являются безметалльные хлорины H₂Chl и их комплексы с цинком(II), медью(II), магнием(II). Варьирование центрального атома металла представляется интересным для поиска новых соединений хлоринового типа для фотовольтаических ячеек. Введение атома индия, вследствие большого ионного радиуса должно приводить к плоскостному искажению макроцикла и менять способность комплекса к агрегации и образованию упорядоченных структур в тонких пленках. Кроме того известно, что присутствие индия, как тяжелого атома повышает квантовый выход триплетных состояний. Именно поэтому, комплексы In(III) с тетрапиррольными макроциклами весьма перспективны в качестве оптических лимитеров в нелинейной оптике.

В данной работе впервые получен In(III) комплекс триметилового эфира хлорина e₆ ((Cl)InChl-e₆), который образуется с выходом 63% при взаимодействии H₂Chl-e₆, выделенного из спирулины, с ацетилацетонатом индия в уксусной кислоте с последующим замещением при выделении и очистке ацетилацетоната на хлорид в качестве аксиального лиганда. В докладе приводятся спектральная характеристика (ЭСП, ИК, ¹H ЯМР) полученного комплекса, а также предварительные результаты исследования его фотохимических и фотоэлектрических свойств.

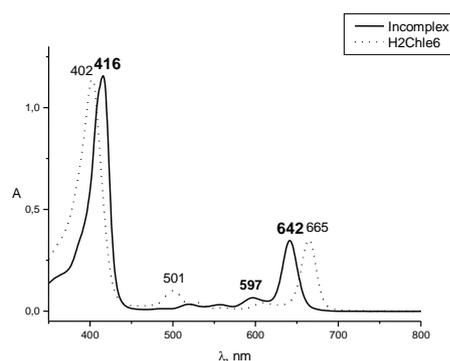
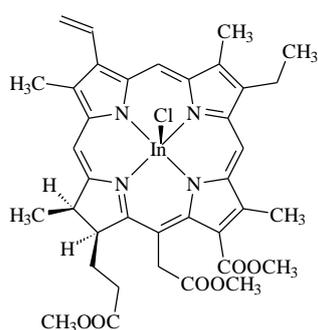


Рисунок 1. Структура (Cl)InChl-e₆ и его ЭСП в CH₂Cl₂.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №20-13-00285).

¹ S. Sengupta, F. Wourthner. *Chlorophyll J-Aggregates: From Bioinspired Dye Stacks to Nanotubes, Liquid Crystals, and Biosupramolecular Electronics*. Accounts Chem. Res. 2013, 46(11), 2498–2512.

² S. Duan, Q. Zhou, A. Li, X.-F. Wang, S. Sasaki, H. Tamiaki. *Semisynthetic Chlorophyll Derivatives Toward Solar Energy Applications*. Sol. RRL 2020, 2000162.

ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ АНТРАХИНОНА¹

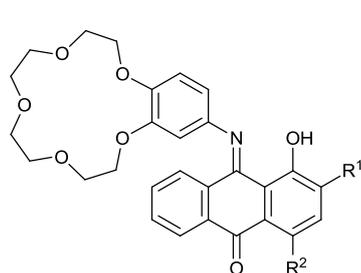
А.А. Кудреватых¹, Т.П. Мартьянов², Е.Н. Ушаков², Л.С. Клименко¹

¹Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Чехова улица, 16; E-mail: alexandra.korolkova@mail.ru

²Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1.

Межмолекулярные взаимодействия с участием ароматических колец являются ключевыми процессами как химического, так и биологического распознавания. Получение новых сведений о связи структуры и силы π -стэкинг-взаимодействий может быть использовано в дизайне различных материалов для биоинженеринга, органической молекулярной электроники и спинтроники.

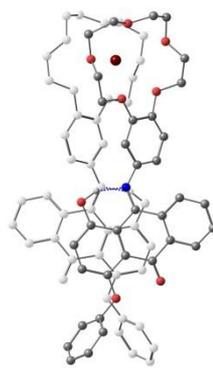
Краунсодержащие 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имины **1a,b** были получены фотохимическим путем. В ацетонитриле спектры поглощения красителей **1a,b** в длинноволновой области ($\lambda = 360\text{--}600$ нм) представляют собой суперпозиции двух широких перекрывающихся полос.



1a: R¹ = -OPh; R² = H

1b: R¹ = H; R² = -OPh

1c: R¹ = R² = H



1b)₂ · Ba²⁺

in-[*anti*-(*s*-*trans*-

Соединения **1a,b** способны связывать ионы Sr²⁺ и Ba²⁺ с образованием сэндвичевых комплексов состава 2:1 (лиганд–металл), которые имеют более высокие константы устойчивости ($K_{2:1}$), чем константы соответствующих комплексов состава 1:1 ($K_{1:1}$). Отношения $K_{2:1}/K_{1:1}$, измеренные для комплексов красителей **1a,b** с Sr²⁺ и Ba²⁺, очень близки к соответствующим значениям, измеренным для водородного аналога **1c**. Молекулярная структура сэндвичевых комплексов **1a,b** с ионами Ba²⁺ была изучена с помощью теории функционала плотности.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-43-860005).

ПИРАЗИНОПОРФИРИНЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ В КАТАЛИЗЕ¹

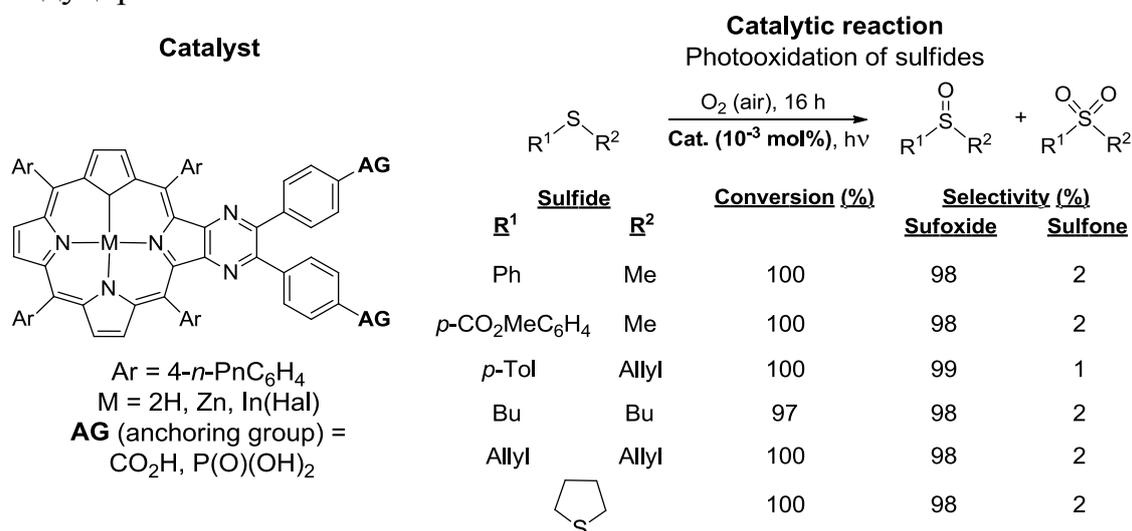
А.И. Абдулаева¹, Д.А. Поливановская¹, К.П. Бирин¹,
Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе¹

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

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

В настоящее время значительное развитие приобрело научное направление, связанное с использованием порфиринов и их металлокомплексов в катализе. Особый интерес уделяется возможности создания на их основе гетерогенных каталитических систем, обладающих рядом принципиальных преимуществ.

В рамках данной работы были получены пиразинопорфирины, содержащие две терминальные якорные группы (сложноэфирные или фосфорильные).^{1,2} Каталитические свойства синтезированных соединений были исследованы в гомогенных условиях на примере реакции фотоокисления органических сульфидов. Полученные результаты позволили предположить, что эти фотоактивные соединения могут быть успешно использованы для создания на их основе гетерогенных каталитических систем. В связи с этим они были иммобилизованы на поверхность различных неорганических оксидных матриц (аморфные оксиды титана, циркония, наноструктурированный оксид алюминия). Был установлен состав синтезированных гибридных материалов, определена их стабильность в растворителях различной природы, а также проведены каталитические тесты с использованием полученных материалов в качестве гетерогенных катализаторов фотоиндуцированного окисления тиоанизола.



1. K.P. Birin et al., *Dye. Pigment.*, 2018, **156**, 243.

2. K.P. Birin et al., *Dye. Pigment.*, 2020, **181**, 108550.

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

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ИЗОХОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Е.В. Белова, И.В. Скворцов, Ю.В. Никитина, В.В. Калистратова

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

Проведена сравнительная оценка потенциальной пожаровзрывоопасности TODGA, DYP-7, (Et(pFPh)DPA, DYP-9 и ТБФ - экстрагентов, представляющих наибольший практический интерес для переработки ВАО. Цель работы - исследование возможности перехода реакций окисления органических компонентов экстракционной системы азотной кислотой в режим горения и взрыва в наиболее неблагоприятных с точки зрения пожаровзрывоопасности изохорических условиях (постоянства объема).

Использовали установку, состоящую из воздушного термостата, внутрь которого помещали автоклав объемом 300 см³ с испытуемым образцом. Опыты по термоокислению двухфазных систем проводили при температуре термостата 170°C. Объем образца составлял 30 мл, соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1:2. Внутри автоклава находился датчик давления; по высоте ячейки и по высоте автоклава располагались датчики температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Погрешность определения давления менее 0,5%.

Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения образцов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С-70 с вертикальным сканирующим пучком электронов с энергией 8 МэВ. Образец помещали в специальную стеклянную ячейку, снабженную гидрозатвором, которую закрепляли вертикально на вращающемся столе параллельно пучку электронов. При токе 500 мкА образец и скорости прохождения образца сквозь пучок электронов 1,65 см/с, он поглощал среднюю дозу 4,68 Гр. Изменяя количество проходов, обеспечивали необходимую суммарную поглощенную дозу. Температура образца не превышала 40°C. Для дозиметрии использовали пластинки из сополимера с феназиновым красителем. Дозы определяли с помощью калибровочной таблицы, по разнице оптической плотности облученной и необлученной пластинок, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512$ нм.

Установлены два типа зависимостей изменения температуры образцов и давления в реакционной ячейке от времени нагрева экстракционных систем в термостате. Максимальные значения давления при нагреве двухфазных экстракционных систем, содержащих TODGA достигают 28 атм. Установлено, что при использовании диамидов реализуются значительно меньшие значения давления газообразных продуктов экзотермических реакций по сравнению с ТБФ и TODGA.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ 30% ТБФ В ИЗОПАР-М НА НИЖНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Е.В. Белова¹, И.В. Скворцов^{1,2}, А.В. Родин^{1,2}

¹ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31к4,

²ФБУ НТЦ ЯРБ, Москва, 107140, Москва, Малая Красносельская, 2/8 стр. 5

В процессе эксплуатации экстракционная система подвержена воздействию ионизирующего излучения. В результате происходит разложение исходных веществ с образованием продуктов окисления и нитрования. В качестве разбавителей экстрагента – ТБФ применяются как легкие углеводородные разбавители (неразветвленные и разветвленные нециклические углеводороды, их смеси), так и тяжелые разбавители (галогенопроизводные УВ). Легкие УВ, как и продукты их радиолиза, не токсичны, но пожаро- и взрывоопасны. Продукты радиолиза тяжелых разбавителей взрыво- и пожаробезопасны, но токсичны и коррозионно активны. Цель работы – изучение влияния облучения на величину T_n экстракционной смеси состава 30 об. % ТБФ в разбавителе Изопар-М, и разработка метода ее межциклового регенерации.

Показано, что величина падения T_n зависит от содержания HNO_3 в органической фазе, меньшему снижению T_n подвержены растворы, содержащие HNO_3 , что объясняется связыванием образующихся в процессе радиолиза углеводородных радикалов HNO_3 с образованием менее летучих соединений. Так для облученной до дозы 2 МГр экстракционной смеси T_n снижается на 30 °С и составляет 45 °С. Данное значение T_n указывает, что облученный 30% раствор ТБФ в Изопар-М относится к классу легко воспламеняющихся жидкостей (ЛЖВ). Тогда как для органического раствора, обработанного 8 моль/л HNO_3 , снижение значения T_n при воздействии ускоренных электронов до поглощенной дозы 2 МГр не превышает 18 °С.

Наибольшая эффективность в повышении T_n , достигается путем регенерации облученного раствора потоком воздуха с использованием сепаратора с верхней разделительной камерой. Значение T_n при этом вырастает до 72 °С, что допускает использование данной экстракционной смеси при температурах порядка 60 °С, в соответствии с рекомендациями РБ-060-10. Разработанный метод регенерации потоком воздухом может быть использован в комбинации с промывкой водными солеобразующими растворами, необходимыми для удаления нелетучих продуктов радиолиза.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 20-33-70032).

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ TODGA ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

М.М. Белова¹, И.В. Скворцов²

¹ ФГБОУ ВО РХТУ, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

² ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Для всех промышленных объектов ядерного топливного цикла (ЯТЦ) по переработке ОЯТ установлены пределы их безопасной эксплуатации (ПБЭ). Это относится как к традиционно используемым экстракционным смесям, так и к перспективным новым композициям. В Радиевом институте для извлечения ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината разработана смесь на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (TODGA) в растворах н-нонанола или н-деканола в разбавителе Изопаре-М. В открытой литературе отсутствует информация о характере окислительных процессов в таких растворах с азотной кислотой. Цель работы – исследование газовой выделенности при термоокислении смесей, состоящих из 0,2 моль/л TODGA в растворе Изопара-М с н-спиртом при атмосферном давлении.

При нагреве необлученных однофазных экстракционных систем в открытых сосудах, несмотря на наличие сильного окислителя, условия для развития автокаталитического окисления не создаются. При облучении TODGA в н-нонаноле с Изопар-М, наблюдалось интенсивное газовыделение с разрушением гидрозатвора при дозе 107 кГр, при этом температура поверхности ячеек с пробами повысилась до 32 °С. В результате облучения концентрация экстрагированной HNO₃ падает в 5 раз, а также накапливаются продукты радиолиза: карбоновые кислоты, нитросоединения, кетоны.

У насыщенных 8 моль/л HNO₃ смесей, облученных до дозы 0,5 МГр, объем выделившихся газов увеличивается вдвое относительно ненасыщенных смесей. Для облученной системы TODGA в н-нонаноле с Изопар-М, насыщенной 8 моль/л HNO₃, максимальная скорость газовыделения увеличивается на 260%. Бурное выделение газов (оксидов азота) для двухфазных систем в открытых сосудах началось уже на стадии прогрева: при 85 °С для смесей, находящихся в контакте с 14 моль/л HNO₃, и при 98 °С в контакте с 8 моль/л HNO₃. Суммарный объем газов и интенсивность газовыделения в системах с нонанолом для всех смесей выше по сравнению с деканолом, что говорит об их пониженной термической стабильности. Результаты работы свидетельствуют о возможности применения в качестве разбавителя TODGA растворов н-деканола или н-нонанола при концентрации HNO₃ в водной фазе ниже 3 моль/л; а также предотвращения возможности разгерметизации аппаратов, содержащих смеси экстрагента с азотнокислыми растворами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФТАЛОЦИАНИНАТАМИ РЗЭ¹

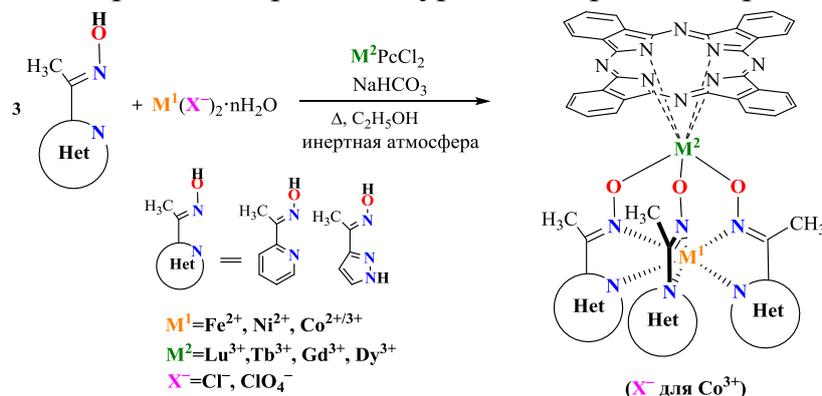
С.А. Белова¹, А.С. Белов¹, С.В. Дудкин¹, В.В. Новиков¹, Я.З. Волошин^{1,2}

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

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

Комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла обладают такими магнитными свойствами, которые позволяют рассматривать их в качестве перспективных мономолекулярных магнитов и парамагнитных зондов [1]. Ранее нами были получены псевдомакробициклические трис-пиридин-, -пиразол-, -имидазолксиматы железа, никеля и кобальта(II) [2], образованные сшивкой борсодержащими кислотами Льюиса, и показано, что комплексы кобальта(II) этого типа проявляют свойства мономолекулярных магнитов.

Разработанный прямой темплатный метод синтеза фталоцианинатовсодержащих псевдомакробициклических трис-оксиматов 3d-металлов [3,4] был использован для получения гибридных комплексов, образованных сшивкой фталоцианинатами РЗЭ как кислотами Льюиса (Схема). В случае ряда комплексов для их получения также было использовано переметаллирование сурьма-содержащих предшественников.



Состав и строение полученных гибридных комплексов были установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультитядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА.

[1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Из-во "Граница". **2018**, 540 с.

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

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

[4] S.A. Savkina, S.V. Dudkin et al. *Macroheterocycles.* **2019**, 12, 193-197

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

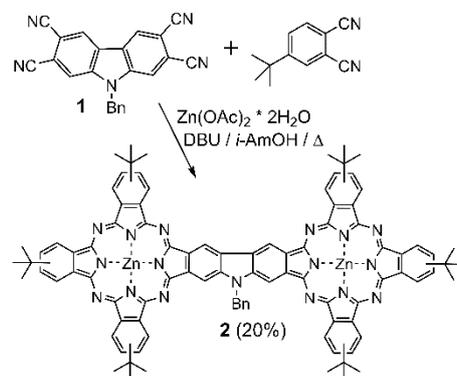
НОВЫЙ БИЯДЕРНЫЙ ФТАЛОЦИАНИН С КАРБАЗОЛЬНЫМ СПЕЙСЕРОМ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

М.С. Белоусов¹, Т.В. Дубинина^{1,2}, Л.Г. Томилова^{1,2}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1; E-mail: mikbelousov99@gmail.com
²ИФВ РАН, Черноголовка, Московская область, Северный проезд, 1

Интерес к синтезу порфиринов и фталоцианинов, содержащих структурные фрагменты карбазола, обусловлен его плоским строением, обеспечивающим высокие квантовые выходы флуоресценции. Кроме того возможны структурные модификации данных соединений по атому азота карбазольного гетероцикла. Исследованию макрогетероциклов, в которых карбазол аннелирован с молекулой фталоцианина и непосредственно входит в его систему π -сопряжения, посвящена только одна работа [1].

В ходе настоящего исследования нами осуществлён направленный синтез 9-бензил-2,3,6,7-тетрацианокарбазола **1** – мостиковой составляющей для получения новых планарных биядерных комплексов. Синтез данного соединения проводился в 6 стадий исходя из ацетоуксусного эфира. Последняя стадия представляла собой ароматизацию октагидрокарбазола в присутствии различных окислителей. Подобраны оптимальные условия реакции ароматизации: DDQ/кипящий *o*-дихлорбензол. Исходя из нитрила **1** и 4-*трет*-бутилфталонитрила методом статистической конденсации получен неописанный ранее биядерный фталоцианин **2**.



Исследование оптических свойств комплекса **2** показало наличие расщепления Q полосы на две составляющие при 699 и 712 нм, которые гипсохромно смещены относительно биядерных комплексов с общим бензольным и нафталиновым спейсерами, что говорит об уменьшении сопряжения между двумя макрокольцами.

Литература:

1. M. Kimura, et al. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 544.

¹ Исследование оптических свойств выполнено при поддержке РФФИ (грант №18-53-76006 Эра), синтез целевых соединений проводился по гранту РНФ (грант №19-73-00099).

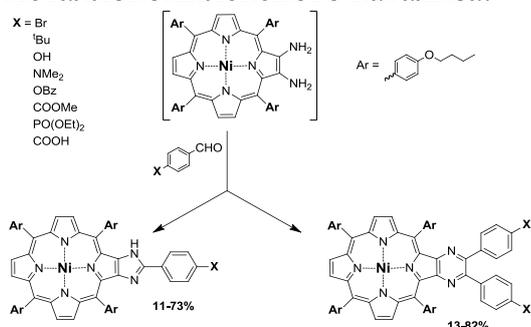
ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ – УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ¹

К.П. Бирин¹, Д.А. Поливановская¹, А.И. Абдулаева¹,
Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

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

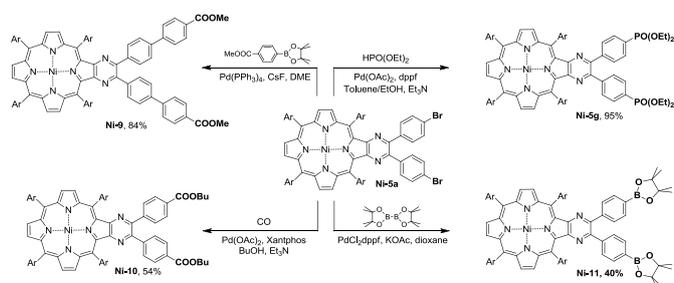
² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31

Ранее нами было показано, что лабильные реакционноспособные диаминопорфирины могут выступать удобными предшественниками имидазо- и пиазинопорфиринов.¹ Полученные гетероциклические производные были успешно использованы в качестве лигандов при синтезе гетеролептических (порфиринато)(фталоцианинатов) лантанидов.² Кроме того, показана эффективность модификации полученных имидазопорфиринов с использованием методов металлокомплексного катализа.³



В рамках данной работы были изучены влияние природы карбонильной компоненты конденсации и условий протекания реакции на ее направление и селективность. Показано, что электронодонорные заместители препятствуют протеканию взаимодействия, предположительно за счет снижения электрофильности карбонильной группы

ароматического альдегида.



С использованием подходов металлокомплексного катализа показана возможность получения функционализированных производных пиазинопорфиринов. Так, реакции фосфорилирования, С-С-кросс-сочетания и карбонилирования

позволяют получить порфирины, содержащие якорные группы, что перспективно для создания гибридных материалов. В свою очередь, реакция борилирования позволяет получить универсальный субстрат, способный к дальнейшим трансформациям путем реакций кросс-сочетания.

1. К.П. Birin et al., *Dye. Pigment.*, 2018, **156**, 243.
2. К.П. Birin et al., *Dye. Pigment.*, 2020, **181**, 108550.
3. I.A. Abdulaeva et al., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2018, **22**, 619.

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

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ГАЛОГЕНЫ

А.Н. Бычкова¹, Майзлиш В.Е., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С., Марфин Ю.С.

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский просп., 10; E-mail: Anna.Bychkova150397@gmail.com*

Галогензамещенные фталоцианинаты и их производные вызывают большой интерес, так как обладают такими свойствами как архитектурная гибкость, высокая физическая, термическая, химическая и фотохимическая стабильность. Данные свойства фталоцианинатов обуславливают их широкое применение в качестве пигментов и красителей, функциональных покрытий и материалов, сенсоров, катализаторов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака.

Практическое использование фталоцианиновых макроциклов ограничено из-за их низкой растворимости и проявления самоассоциации, однако введение во фталоцианиновый остов различных функциональных групп, содержащих в составе галогены, препятствуют агрегации и приводит к повышению растворимости. Кроме того, наличие на периферии легкоподвижных групп (галогенов) открывает возможности для дальнейшей модификации молекулы, например, получения конъюгатов с другими органическими молекулами.

В связи с этим целью данной работы был синтез тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианинатов и тетра-4-(бромфенокси)-5-*трет.*-бутилфталоцианинатов.

Синтез целевых фталоцианинатов, осуществляли методом темплатной конденсации из соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатами кобальта, цинка и магния при 180—200 °С до затвердения реакционной массы. Получение 4-бромфенокси- и 4-бромфенокси-5-*трет.*-бутилфталонитрилов осуществляли нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле и 4-нитро-5-*трет.*-бутилфталонитриле. Синтез проводили в диметилформамидном растворе в присутствии поташа.

Очистку полученных фталоцианинатов проводили с привлечением колоночной хроматографии на силикагели. Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с помощью ЯМР ¹H, ИК и электронной спектроскопии, MALDI-TOF спектрометрии.

Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены их спектральные свойства. Показано, что фталоцианинаты в растворе находятся преимущественно в виде мономеров. Определено влияние природы металла-комплексобразователя на положение основной полосы в электронных спектрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 19-73-10107 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

КАТАФОРЕЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ИЗ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОРГАНОСИЛАН, ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ И ПРОМОТОР ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Н.А. Гладких¹, А.А. Шапоренков¹, В.В. Душик¹, А.В. Шапагин^{1,2},
Ю.Б. Макарычев¹, А.И. Маршаков¹**

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский проспект, дом 31, строение 4; E-mail: fuchsia32@bk.ru*

²*Московский авиационный институт
г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4*

Традиционным методом нанесения антикоррозионных покрытий является метод окунания/погружения образца в раствор, содержащий ингибиторную композицию, но самый главный минус данного метода – защитные свойства покрытия варьируются временем выдержки образца в растворе. Альтернативным методом получения более качественного покрытия, является методом электроосаждения – под действием электрического поля заряженные частицы мигрируют и осаждаются на поверхности противоположно заряженного электрода. Электроосаждение бывает либо катодным (катафорезное осаждение), либо анодным (электрофоретическое осаждение). С помощью электроосаждения возможно нанесение водных полимерных дисперсий на металлические подложки изделий любой конфигурации. Преимущества электроосаждения – покрытия/пленки получаются более однородными, плотными и обладают высокой адгезионной прочностью по сравнению с покрытиями, получаемыми окунанием.

В данной работе, по средствам катафорезного осаждения, заключающегося в пропускании постоянного электрического тока через водную суспензию, состоящую из органосилана, ингибитора коррозии и промотора поликонденсации, предварительно подвергнутому ультразвуковой обработке, в ячейке для катафореза, происходит формирование силиконовых слоев на поверхности вольфрама и покрытий на его основе, а последующее либо центрифугирование, либо промывка в спирте позволяет избавиться от излишек силиксана. Затем, в течение 30 минут при температуре 120°C происходит отверждение/поликонденсация пленки на поверхности изделия из вольфрама. Установлены рабочие режимы нанесения пленки на металлическую поверхность вольфрама (оптимальное время катафореза и величина подаваемого тока на изделие из вольфрама), а также были изучены структурные и прочностные свойства полученных покрытий с использованием сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и механических испытаний.

За счет использования катафорезного осаждения происходит быстрое формирование защитных слоев на поверхности вольфрама и покрытий на его основе, которые обладают хорошими антикоррозионными свойствами, что делает возможным использовать данный метод нанесения пленки для временной консервации металлических изделий из вольфрама и покрытий на его основе (защиты металлической поверхности от атмосферной коррозии).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

КОМПЛЕКСЫ Gd(III) И Lu(III) С БИФЕНИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

Н.П. Домарева, А.А. Ботнаръ, Т.В. Тихомирова, А.С. Вашурин
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, просп. Шереметевский, 7; E-mail: domareva.nataliya@icloud.com*

Уникальные redox-свойства фталоцианиновых комплексов переходных и редкоземельных элементов открывают широкие перспективы для их использования в электрохромных устройствах, системах записи информации, в качестве электрокатализаторов и т.д.

С этой целью для кумилфенокси-производных двухпалубных фталоцианиновых комплексов с Gd(III) и Lu(III) спектрофотометрическим методом рассмотрена кинетика редокс-процесса при добавлении окислителя/восстановителя (гидразин/бром) и проведена оценка возможности использования активного кислорода в качестве окислительного агента в растворах ТГФ и/или ДМФА.

На первом этапе работы изучено агрегационное поведение комплексов в растворе ТГФ. Исследование концентрационной зависимости в растворе тетрагидрофурана показало соблюдение закона Ламберта-Бугера-Бера в диапазоне концентраций порядка $10^{-6} \div 10^{-5}$ М. При дальнейшем увеличении концентрации макроцикла в растворе наблюдается отклонение от линейной зависимости для обоих соединений, что обусловлено проявлением агрегационных процессов.

При исследовании кинетики redox-процесса установлено, что в растворе ДМФА наблюдается самопроизвольный переход из нейтрально-радикальной «зеленой» в восстановленную «синюю» форму макроцикла в течении 20 мин, для растворов в ТГФ процесс инициируется при добавлении восстановителя. Добавление окислителя способствует переходу в окисленную «красную» форму комплекса. Для данных реакций рассчитаны $k_{эф}$ процессов.

Показано, что добавление смеси пероксида водорода и 2-меркаптоэтанола для инициирования образования активного кислорода приводило к трансформации «синей» формы в «зеленую», при этом в системе находится смесь восстановленных и нейтрально-радикальных форм. Для установления частицы (синглетный кислород/активные формы с участием тиольной группы), которая действует на фталоцианиновый комплекс, необходимы дальнейшие исследования с привлечением ЭПР-спектроскопии.

Установлено, что увеличение ионного радиуса металла приводит к торможению процесса redox-переходов для макроциклов с кумилфеноксильными фрагментами в растворе.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (грант МК-204.2019.3)

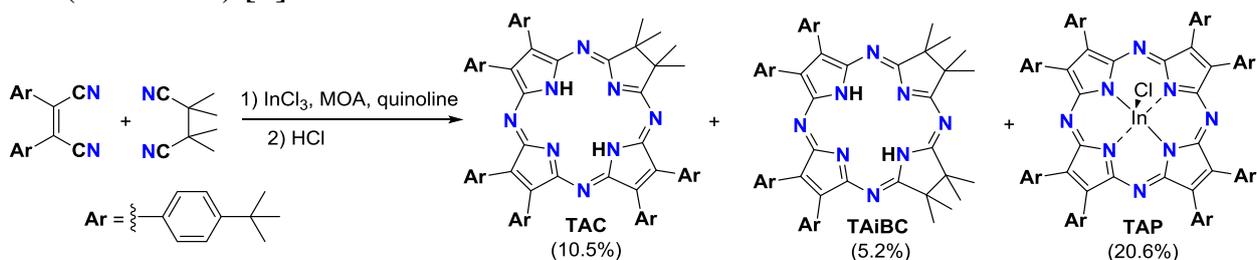
SYNTHESIS OF METAL-FREE TETRAAZAISOBACTERIOCHLORIN AND TETRAAZACHLORIN VIA TEMPLATE CONDENSATION OF PHTHALOGENES¹

S.V. Dudkin¹, T. Kawata², S.A. Belova¹, Y. Okada², N. Kobayashi²

¹A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Vavilova St. 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

²Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda

The reduced derivatives of tetraazaporphyrin (TAP) such as tetraazachlorins (TACs), tetraazabacteriochlorins (TABCs) and tetraazaisobacteriochlorins (TAiBC) are representatives of one of the tetrapyrrolic compound subclasses [1, 2]. However, until recently, the preparation of metal-free reduced derivatives of TAP was a challenge [2]. Recently, an easy and convenient synthetic pathway for the preparation of metal-free TACs was described [3]. According to the new procedure the new metal-free TAiBC and TAC were obtained by direct template condensation of *bis*(4-(*tert*-butyl)phenyl)fumarodinitrile and tetramethylsuccinodinitrile in the presence of the In(III) ion as a matrix with the subsequent demetallation of indium complexes by treatment with hydrochloric acid (Scheme 1) [4].



Scheme 1

The new reduced derivatives of TAP were characterized using elemental analysis, MS-spectrometry, ¹H and ¹³C{¹H} NMR-, UV-vis and MCD spectroscopy as well as DFT and TD-DFT calculations.

[1] Fukuda T., Kobayashi N. *Dalton Trans.* **2008**, 4685-4707.

[2] Dudkin S.V., Makarova E.A., Lukyanets E.A. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, 85, 700-730.

[3] Makarova E.A., Dudkin S.V., Lukyanets E.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, 17, 785-790.

[4] Dudkin S.V., Kawata T., Belova S.A., Okada Y., Kobayashi N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, 24, 878-886.

¹ This work was supported by Matsumae International Foundation (S.V.D) and partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C), No. 18K05076, from the JSPS (N.K). NMR studies (S.A.B) were performed with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation using the equipment of the Center for molecular composition studies of INEOS RAS.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ О СТРОЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

И.В. Ельцов

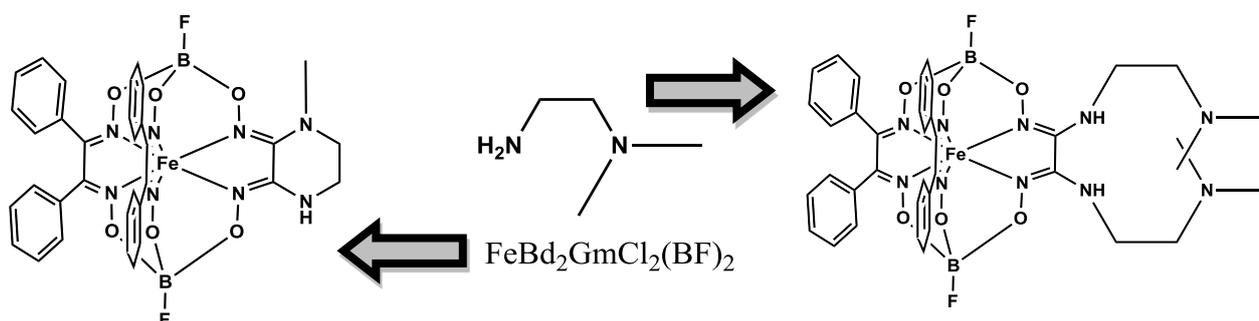
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

eiv@fen.nsu.ru

Характеризация новых соединений даже с массой 200-300 а.е.м. в ряде случаев представляет собой нетривиальную проблему в силу различных вариантов реализации структуры. Развитие современных физико-химических методов анализа в значительной степени упрощает эту задачу. Однако зачастую эти методы направлены на анализ твердой фазы: ИК- и КР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и т.д. Однако даже сочетание таких методов не всегда может в полной степени дать информацию о протекающих химических процессах и образующихся в их ходе продуктах. Причиной этого является и непредставительность выделенной твердой фазы, и ее неиндивидуальность. И даже, в ряде случаев, невозможность получения качественного монокристалла.

Для получения информации о протекающих процессах требуется знание равновесий, существующих в растворе. И в этом плане одним из самых информативных методов является спектроскопия ЯМР.

В настоящем докладе представлены примеры использования спектроскопии ЯМР для получения первичной информации о строении различных координационных соединений на основе клатрохелата $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$, (Bd и Gm – анионы бензилдиоксима и глиоксима). Попытки модификации глиоксиматного ребра в ряде случаев приводили к образованию продуктов, строение которых отличалось от ожидаемого. Так же были обнаружены случаи расхождения строения комплексов в твердой фазе и в растворе.



Имея свой ряд ограничений к применению, метод ЯМР в некоторых ситуациях оказался чрезвычайно информативным для полной идентификации новых макроциклических соединений.

ВЛИЯНИЕ pH И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ ДВОЙНОГО СЛОЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА У ПОВЕРХНОСТИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AgInS/ZnS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И.Г. Мотевич¹, Э.И. Зенькевич², О.Л. Строек³, А.Е. Раевская⁴, О.М. Куликова⁵, В.Б. Шейнин⁵, О.И. Койфман⁵, Д.Р.Т. Цан⁴, Н.Д. Стрекаль¹

¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 230023 Гродно, Беларусь; E-mail: nat@grsu.by

²Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Беларусь; E-mail: zenkev@tut.by

³Институт Гельмгольца возобновляемых источников энергии Эрланген-Нюрнберг, 91058 Эрланген, Германия; E-mail: alstroyuk@ukr.net

⁴Отдел физики полупроводников, Технический университет Хемнитца, D-09107 Хемнитц, Германия; E-mail: zahn@physik.tu-chemnitz.de

⁵Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия; E-mail: vbs@isc-ras.ru

Коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ) и гетерогенные наноансамбли на основе КТ и функциональных органических молекул (в том числе тетрапиррольных соединений) являются перспективными наноматериалами для применений в наносенсорике, фотовольтаике и нанобиомедицине.

Нами показано, что спектрально-кинетические параметры квантовых точек на основе смеси полупроводников групп I-III-VI, а именно Ag-In-S, Ag-In-S₂ с оболочкой ZnS (КТ AIS/ZnS), в водных растворах проявляют специфическую зависимость от pH и локальной полярности, обусловленной взаимодействием с полиэлектролитами (спектральные сдвиги, гиперхромизм и гипохромизм в спектрах поглощения и фотолюминесценции, изменение среднего времени жизни фотолюминесценции). Обосновано, что изменение свойств КТ AIS/ZnS при вариации pH раствора обусловлено обратимой перезарядкой ионных групп амфолитов, изменяющей структуру двойного слоя Гельмгольца у поверхности КТ, покрытых слоем молекул глутатиона. Вторая производная спектров поглощения КТ как в кислой среде, так и при взаимодействии с полиэлектролитами соответствует линейному эффекту Штарка, вызванному формированием в КТ наведенного дипольного момента.

Выраженная биосовместимость, а также низкая токсичность повышает потенциальные возможности использования КТ AIS/ZnS и нанокомпозитов на их основе не только в технической нанотехнологии, но прежде всего в нанобиомедицине (флуоресцентные метки в биоимиджинге, биомедицинская тераностика, фотодинамическая терапия злокачественных новообразований).

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2020 3.03, Беларусь), гранта БРФФИ № 18P-314 (Беларусь-Россия), гранта РФФИ № 18-53-00035 (Россия-Беларусь), Гранта DFG ZA 146/45-1, также Гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г.

SELF-ASSEMBLED PORPHYRIN NANOTUBES: FORMATION PRINCIPLES, MORPHOLOGY AND EXCITED PROPERTIES

E.I. Zenkevich¹, V.B. Sheinin², O.I. Koifman², N.D. Strekal³, V. Dzhagan⁴, D.R.T. Zahn⁵

¹*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus;
E-mail: zenkev@tut.by*

²*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Acad. of Sciences,
153045 Ivanovo, Russia; E-mail: vbs@isc-ras.ru*

³*Ya. Kupala Grodno State University, 230023 Grodno, Belarus
E-mail: nat@grsu.by*

⁴*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Science of
Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine; E-mail: dzhagan@isp.kiev.ua*

⁵*Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz,
Germany; E-mail: zahn@physik.tu-chemnitz.de*

To-date, the formation and studying nanoassemblies containing tetrapyrrolic compounds and other functional components are of interest due to their perspective applications in modern nanotechnologies. We elaborated physico-chemical backgrounds for the governed formation of porphyrin nanotubes (PNT) of various composition, morphology and sizes followed by the comprehensive studies their optical and possible functional properties by means of various experimental methods (steady-state, time-resolved spectroscopy, TEM, Raman spectroscopy, SERS with spatial resolution). Water-soluble zwitterion $H_4P^{2+}(PhSO_3^-)_4$ was used as a basic precursor for the formation of porphyrin j-aggregates which in their turn are capable to the pH-induced formation of self-assembled PNTs of various composition and morphology.

We have succeeded to fix PNTs on nanoplasmonic structures that is on colloid resonance plasmon Ag or Au particles (RPP) with sizes of 10-15 nm. RPP present a disordered nanotextured silver surface in which surface plasmon resonance and/or localized plasmons can be excited under resonance conditions. Here, we present our experimental results showing surface enhanced Raman scattering (SERS) effects for PNT fixed on silver PS nanostructures. The formation and study of novel metallo-organic hybrid nanocomposites “PNT+PS” (using especially Raman and SERS spectroscopy among others) seems to be perspective from fundamental background (pathways and mechanisms of relaxation processes, correlations “structure \leftrightarrow properties”, etc.). In addition, the presented results show new perspectives in the field of supramolecular chemistry toward the formation of “tailored” species including metallized porphyrin nanotubes possessing unique physico-chemical properties (like nanowires of few μm length).

Financial support from the program BSPSR “Convergence–2020 3.03” and Grant of President of Republic of Belarus in science (2020) is gratefully acknowledged.

ELECTROSTATICALLY LINKED WATER-SOLUBLE QUANTUM DOT-METALLOPORPHYRIN CONJUGATES WITH POTENTIAL APPLICATIONS FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

O. Kulikova¹, V. Sheinin¹, E. Zenkevich², O. Selyshchev³, V. Dzhagan⁴, O. Stroyuk⁵,
A. Raevska³, O. Koifman¹, D.R.T. Zahn³

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Acad. of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia; E-mail: olga_m_kulikova@mail.ru*

²*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus; E-mail: zenkev@tut.by*

³*Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany; E-mail: zahn@physik.tu-chemnitz.de*

⁴*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine; E-mail: dzhagan@isp.kiev.ua*

⁵*Forschungszentrum Jülich GmbH, Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy, 91058 Erlangen, Germany; E-mail: alstroyuk@ukr.net*

It is well-documented that porphyrins and their derivatives are intensively used as photosensitizers (PS) of the first and second generation for the photodynamic therapy (PDT). However, the problem of target delivery and directive effect makes preferable the creation of the third generation of PS where PS is associated with nanosized drug carriers. Self-assembly of functionalized porphyrins (PS) with biocompatible water-soluble quantum dots (QD) may solve such urgent PDT problems as PS toxicity, undesirable aggregation, prolonged release and also developing new carriers for safe PS delivery to the target site. We used silver-indium-sulfide (AIS) QDs with ZnS core shell which do not contain toxic elements, have appropriate optical characteristics and may be applicable for these purposes.

Here, we describe the properties of QD-metalloporphyrin conjugates based on water-soluble AIS/ZnS QDs electrostatically coupled with (Zn, Co, Sn)- complexes of meso-(tetra-N-methyl-n-pyridyl)porphyrins (n=2,3,4). As a result of QD direct titration with metalloporphyrins (MP) and their back titration with QD it was observed two-stage interaction which lead to the complete QD photoluminescence quenching (due to the effective resonance energy transfer QD→MP). Investigation of QD interactions with MP shows that obtained conjugates possess their own fluorescence bands (belonging to MP and may be used for additional imaging), which intensity and position can be varied, depending on the QD/MP ratio in conjugate. Our preliminary studies of pyridoxine photodegradation in the presence QD/MP conjugates have shown that these conjugates are capable to generate of singlet oxygen, and the efficiency of this process depends on the complex composition as well on the solvent properties.

Financial support by the program BSPSR “Convergence–2020 3.03”, Russian Science Foundation (Project № 18-73-00234) and Grant of President of Republic of Belarus in science (2020) is gratefully acknowledged.

ДЕТЕРМИНАНТЫ ФОТОТОКСИЧНОСТИ РЯДА АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА e₆

Т.Е. Зорина¹, И.Е. Кравченко¹, И.В.Коблов¹, Т.И. Ермилова²,
Т.В. Шман², А.В. Кустов³, Д.Б. Березин³, В.П. Зорин¹

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, Независимости
проспект, 4; E-mail:zorinate@mail.ru*

²*Центр детской онкологии, гематологии и иммунологии, Минская область, Бо-
ровляны, Фрунзенская улица, 43, Беларусь*

³*Ивановский государственный химико-технологический университет, Ива-
ново, Шереметевский проспект, 7, Россия*

К настоящему времени синтезировано большое количество фотосенсибилизаторов (ФС) на основе порфиринов, хлоринов и родственных соединений, обладающих оптимальными фотофизическими свойствами. Основной стратегией дальнейшего развития ФДТ является создание спектра ФС с таргетным распределением. Обеспечить направленность действия ФС можно посредством изменения состава боковых заместителей. Ранее было показано, что включение в состав ФС хлорина e₆ (Хл e₆) боковых заместителей, содержащих метильные или аминогруппы, значительно увеличивает способность пигментов накапливаться в трансформированных клетках, тканях и вызывать их фотодеструкцию.

Целью настоящей работы было исследование физико-химических и фотофизических характеристик новых аминопроизводных хлорина e₆ (АПХл e₆): иодида 13(1)-N-(2-N,N,N-триметиламиноэтил)амида-15(2),17(3)-диметилового эфира хлорина e₆ и 13(1)-N-метиламида-15(2)-метилового эфира-17(3)-[1'-(3',8'-диокси-2'-гидроксиметил хиноксалил) метилового эфира] хлорина e₆, определение механизмов их фармакокинетического распределения, оценка возможности использования АПХл e₆ в качестве ФС для фотодинамической терапии.

Изменение химической структуры ФС на основе Хл e₆ посредством введения новых боковых заместителей не влияет существенно на фотофизические характеристики пигментов в мономерном состоянии, но приводит к изменению их физико-химических свойств. Модификация Хл e₆ существенно изменяет распределение пигментов между белками сыворотки крови. Кинетики накопления хлоринов, введенных в суспензию клеток K562, существенно различаются. При условии равенства поглощенных доз и концентраций активность АПХл e₆ в 2-8 раз выше, чем у Хл e₆. Показано, что клеточные механизмы фотосенсибилизированного повреждения (некроз-апоптоз) определяются структурными особенностями ФС, а также зависят от концентрации и дозовых характеристик облучения.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант БРФФИ-РФФИ № M20P-279) и РФФИ (грант № 20-53-00038).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ И НАСЫЩЕННЫХ НИТРАТОМ ТОРИЯ

В.В. Калистратова, А.В. Родин, В.В. Милютин

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, bl174@bk.ru

Ионообменные смолы находят широкое применение в радиохимии для разделения и очистки веществ. Часто процессы с использованием ионообменных смол проводятся при относительно высоких температурах (до 80 оС) в сильно-кислых азотнокислых средах. В частности, для извлечения плутония из растворов с концентрацией азотной кислоты до 8 моль/дм³. В данной среде элементы сорбируются на смолах в виде нитратных комплексов, тем самым, увеличивая количества нитрат-ионов на функциональных группах сорбента. Нами были рассмотрены тепловые эффекты реакций окисления сорбентов, насыщенных нитратными группами и гексанитратом тория. В данном случае была поставлена цель сравнить тепловые эффекты окисления сорбентов, насыщенных нитратными комплексами металлов, в частности тория (в качестве химического аналога четырёхвалентного плутония), чтобы сравнить и оценить вклад реакций окисления нитрат-ионами в общий тепловой эффект окисления.

В данной работе были получены зависимости теплового потока и изменения массы от температуры, и проведено сравнение четырёх марок анионообменных смол: ВП-1АП, ВП-3АП, ВПА, АМП.

Полученные в ходе экспериментов данные свидетельствуют о протекании ряда экзотермических реакций окисления в различных температурных областях, что позволяет выделить несколько стадий термического разложения смол. Для всех рассмотренных сорбентов характерны экзотермические тепловые эффекты, связанные с окислением нитрат-ионами – эти реакции соответствуют интервалам температур от 150 до 300 °С, при этом имеют разные величины тепловых эффектов.

В полученных экспериментальных данных наблюдаются увеличения абсолютных значений тепловых эффектов реакций окисления при переходе от сорбентов, насыщенных нитрат-ионами к сорбентам, насыщенным гексанитратом тория. При этом наблюдается сдвиг начальных температур протекания экзотермических реакций к более высоким температурам, чем для ионитов, насыщенных нитрат-ионами (от 150 °С к 180 °С) что свидетельствует об эффекте стабилизации, связанном с температурой разложения нитратных комплексов тория.

¹ Работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А18-118021990023-6.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИ(N-ЭТИЛ-4-ГЕКСИЛАНИЛИД) 2,2'-БИПИРИДИН-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ – ЭКСТРАГЕНТА КОМПОНЕНТОВ РАО

В.В. Калистратова¹, Е.В. Белова¹, И.А. Большакова^{1,2}

¹ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31к4

²ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

На предприятиях по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предложено, в одном из вариантов UNEX- процесса, вместо карбамаилфосфиноксидов использовать диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот. Наиболее эффективным среди таких соединений является ди(N-этил-4-гексиланилид)2,2'- бипиридин-6,6' дикарбоновая кислота. Важным условием использования смесей и веществ в технологических процессах является определение пределов их безопасной эксплуатации. Целью данной работы является установление термических свойств ди(N-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7) при нагреве на воздухе исходного экстрагента и в присутствии азотной кислоты методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

Насыщение DYP-7 проводили трехкратной промывкой 3 моль/л азотной кислотой в делительной воронке, с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Для проведения совмещенной ДСК-ТГ брали образец массой 10-30 мг, помещали в корундовый тигель, закрывали негерметичной крышкой и нагревали со скоростью 1 – 4 К в минуту.

В результате эксперимента по определению тепловых эффектов при нагреве DYP-7 на воздухе было установлено, что линейный нагрев экстрагента сопровождается рядом экзотермических эффектов. Наблюдаемые эффекты начинаются при температуре 202, 312 и 432°C. Наибольший экзотермический эффект относится к температуре 432°C. Он был оценен в 6,5 кДж/г, а потеря массы при этом составила 33,7 масс.%. Данный экзотермический эффект классифицировали как самовоспламенение DYP-7 на воздухе.

Исследования с экстрагентом, предварительно насыщенным 3 моль/л азотной кислотой, показали, что присутствие экстрагированной азотной кислоты уменьшает температуру самовоспламенения DYP-7, как минимум, на 20 оС.

При оценке влияния скорости нагрева на воздухе образцов DYP-7, обработанных азотной кислотой, на её термическую устойчивость, было установлено, что, при проведении ДСК-исследований, с увеличением скорости нагрева наблюдается тенденция к увеличению абсолютного значения температур минимумов (максимумов) пиков.

¹ Работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А18-118021990023-6.

КРИОГЕННАЯ СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛОПОРФИРИНА В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ

Н.А. Коверга¹, А.О. Савостьянов^{1,2,3}, И.Ю. Еремчев^{1,2}, А.А. Горшелев², А.С. Старухин⁴, А.В. Наумов^{1,2}

¹*Московский педагогический государственный университет, г. Москва, ул. Малая Пироговская, 29/7*

²*Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 53*

⁴*Институт Физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Республика Беларусь, г. Минск, Проспект Независимости, 68*

E-mail: savostianov.a@isan.troitsk.ru

Спектромикроскопия одиночных молекул (СМОМ) – перспективное направление спектроскопии примесного центра, актуальное для широкого круга вопросов на стыке молекулярной физики, физической химии, биофизики, физики твердого тела. Ключевое преимущество метода – возможность исследования квантовых процессов в веществе на уровне отдельных структурных единиц материи, в конкретном случае – на уровне одиночных органических молекул-люминофоров. В СМОМ исследуемые молекулы внедряются в оптически прозрачную твердотельную среду (матрицу) в весьма низких концентрациях. Такой подход позволяет относительно жестко зафиксировать пространственное положение примесной молекулы, тем самым лишив ее колебательных степеней свободы, свести к минимуму межмолекулярные взаимодействия. В таком случае при криогенных температурах в спектрах поглощения и флуоресценции будут наблюдаться узкие бесфононные линии (БФЛ), соответствующие чисто электронным и электронно-колебательным переходам.

Молекулы металлопорфиринов (а также их структурных родственников) представляют значительный интерес для исследования с помощью СМОМ. Разнообразие внутримолекулярных процессов, связанных с кинетикой триплетных состояний, таутомеризацией, нарушением планарности порфиринового кольца, либрациями и вращением боковых заместителей, особенностями взаимодействия экстралигандов с молекулами матрицы, приводящее к спектральной и временной динамике БФЛ, оказывающее влияние на кинетику и поляризацию флуоресценции, особенно ярко проявляет себя именно в отсутствие ансамблевого усреднения, характерного для традиционных методов оптической спектроскопии и приводящего к неоднородному уширению детектируемых спектров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной темы "Физика нано-структурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" и РФФИ (проект № 20-03-00923).

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ И ХИРАЛЬНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ РУТЕНИЯ

А.П. Кройтор¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

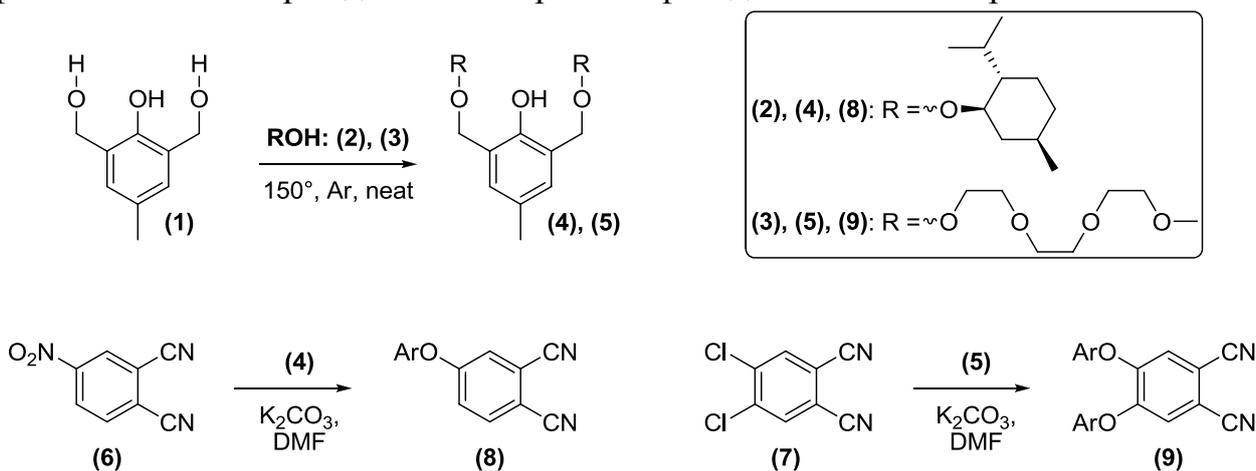
¹ Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: andreykroytor96@gmail.com;

² Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

В основе решения задачи получения функционализированных фталоцианинов лежит разработка подходов к получению соответствующих фталонитрилов. Одним из наиболее широко используемых методов для получения таких соединений является нуклеофильное замещение уходящих групп в нитро- и галогенфталоцианидах под действием фенолов.

В данной работе в качестве универсального синтетического предшественника арилокси-замещенных фталонитрилов был использован 2,6-бис-(гидроксиметил)-*n*-крезол (**1**), в котором алифатические ОН-группы могут быть замещены остатками различных спиртов. На примерах реакций (**1**) с 10-15-кратными избытками L-(+)-ментола (**2**) или метилового эфира триэтиленгликоля (**3**) в отсутствие катализаторов нами были получены фенолы (**4**) и (**5**) с выходами 45 и 46%. Взаимодействием полученных соединений с 4-нитро- и 4,5-дихлорфталоцианидами (**6**) и (**7**) с выходами 59 и 32% были получены фталонитрилы (**8**) и (**9**).

В дальнейшем исходя из содержащего хиральные заместители нитрила (**8**) будут синтезированы фталоцианиновые комплексы для асимметричного катализа, а на основе нитрила (**9**), содержащего гидрофильные заместители, планируется получить водорастворимые фталоцианины для использования в качестве фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии.



Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ 19-13-00410.

COMPARATIVE ANALYSIS OF BIODISTRIBUTION AND PHOTOTOXICITY OF CATIONIC, ANIONIC AND NEUTRAL PHOTSENSITIZERS FOR ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY

Kustov A.V.^{1,2}, *Zorin V.P.*³, *Zorina T.E.*³, *Belykh D.V.*⁴, *Khudyaeva I.S.*⁴,
Smirnova N.L.^{1,2}, *Kustova T.V.*⁵, *Berezin D.B.*²

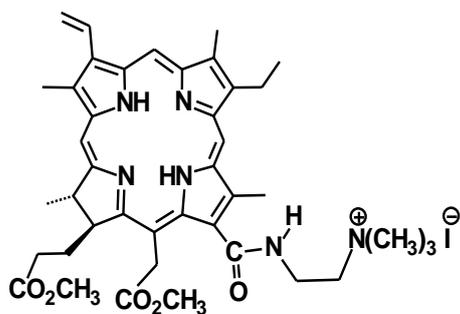
¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, Ivanovo, Russia
e-mail: kustov@isuct.ru

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

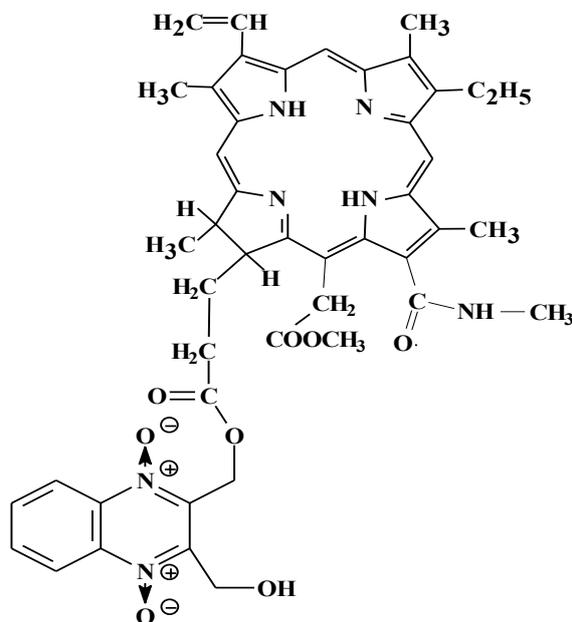
³Belorussian State University, Minsk, Belarus

⁴Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

In this study we have modeled biodistribution and phototoxicity of two potential photosensitizers (PSs) for antitumor photodynamic therapy and compare the results obtained with those for the well-established photosensitizing agent chlorin *e*₆. The partition coefficients between 1-octanol and phosphate saline buffer, solubility values, distribution between serum proteins and tumor cell accumulation have been investigated in the physiological temperature range *via* variety of techniques. Our results indicate that both PSs illustrated below reveal a strong affinity towards a lipid-like environment. In particular, they efficiently bind to low density lipoproteins, whereas more hydrophilic anionic PS chlorin *e*₆ reveals pronounced affinity towards serum albumin. The modeling of photoinactivation of the K 562 leukemia cells (erythromyeloid cell lines) shows that both PSs are well-accumulated by tumor cells and reveal much more pronounced photocytotoxicity than chlorin *e*₆, the neutral PS with the quinoxaline-N,N'-dioxide residue being the most efficient.



The PSs studied are 13(1)-N-(2-N'N'N'-trimethylammonioethyl iodide)amide-chlorin *e*₆ 15(2),17(3)-dimethyl ester (upper image) and chlorin *e*₆ 13(1)-N-methylamide-15(2)-methyl ester-17(3)-[2,3-dihydroxymethyl-1,4-quinoxaline-N,N'-dioxide] ester (left image).



The reported study was funded by the Russian Foundation of Basic Researches, project number 20-53-00038.

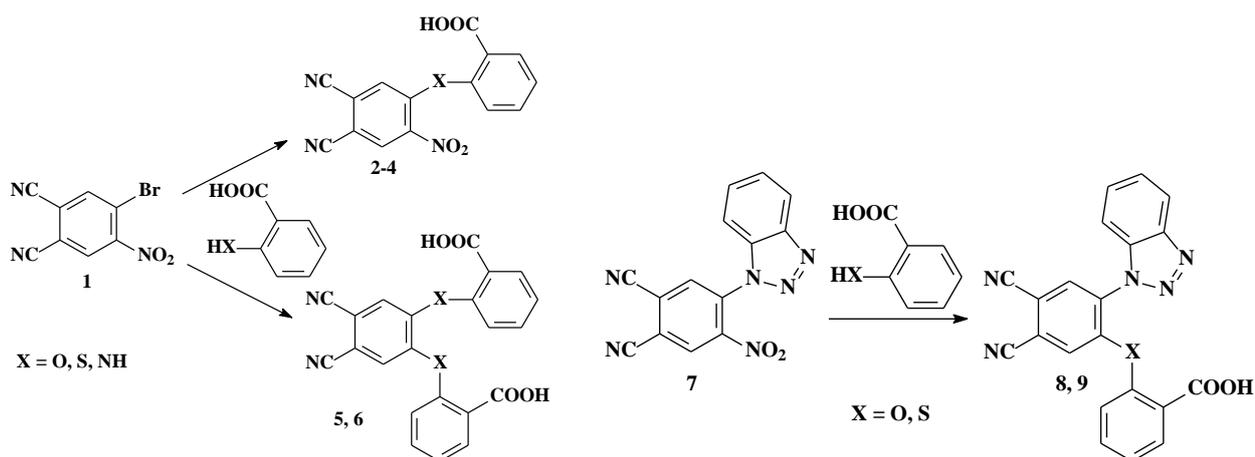
ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГУААЗОЛА С 4,5-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОНИТРИЛАМИ¹

Т.В. Кустова, С.А. Знойко

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Шереметевский проспект, 7, E-mail: melenchuktv@mail.ru

Разработанные к настоящему времени методы синтеза позволяют получать макрогетероциклы (Мс) с различным строением внутренней координационной полости; включать в состав макросистемы гетероциклические фрагменты, которые входят в состав многих природных биологически активных и синтетических лекарственных веществ; проводить структурную модификацию по периферии. Всё это служит основанием для систематического поиска Мс с практически ценными свойствами, в частности, биологическими.

В данной работе, строительными блоками для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами служат триазольные фрагменты-фармакафоры и 4,5-замещенные фталонитрилы с карбоксигруппами **1-9**.



Показана возможность циклических и нециклических соединений на основе гуаазола с 4,5-замещенными фталонитрилами с карбоксигруппами. Предложена стратегия синтеза, подобраны условия синтеза.

Строение полученных соединений доказано с помощью современных физико-химических методов исследования.

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2020-0008.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В МОНОСЛОЯХ НА ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Д.С. Куцыбала¹, А.В. Шокуров¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2},
С.Л. Селектор¹

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

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

На протяжении полувека синтетики бьются над получением полностью стабильного пяти-, шестикоординированного порфирина никеля в растворе или в твердом состоянии. Данные соединения удается получить только путем сложных синтетических манипуляций, а также с использованием агрессивных растворителей.

Настоящая работа посвящена изучению координационных свойств тетрафенилпорфирина никеля (NiTPP) в двухкомпонентных смесях с краун-замещенными фталоцианинатами рутения (AcRuPc), допированного различными акцепторными заместителями (Ac=Pyz; DABCO), на поверхности раздела воздух/вода и в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Растворы NiTPP и AcRuPc в хлороформе в различных соотношениях наносились на водную субфазу. После полного испарения растворителя с помощью подвижных барьеров сформированный монослой сжимали, параллельно регистрируя спектры поглощения монослоя. При относительно больших давлениях, около 15 мН/м, на электронных спектрах поглощения прослеживается смещение полосы, которая соответствует комплексу никеля, в красную область спектра, что может свидетельствовать об образовании у металлоцентра порфиринового лиганда дополнительной - пятой координационной связи. Дальнейшее сжатие провоцирует дальнейшее смещение полосы поглощения и уже при давлении около 30 мН/м происходит образование шестой координационной связи Ni - Ac RuPc. Наблюдаемые спектральные изменения были зафиксированы только для монослоя, содержащего комплексы NiTPP и AcRuPc в соотношении 1:1. Методом Ленгмюра-Блоджетт при различных внешних условиях были получены однослойные пленки на твердых подложках. Однако спектры поглощения таких плёнок не совпадают со спектрами соответствующих монослоев исследуемых смесей и свидетельствуют о том, что в ПЛБ атом Ni находится предположительно в четырехкоординационном состоянии. Таким образом, по результатам спектральных исследований продемонстрировано образование пятой и шестой координационных связей металлоцентра тетрафенилпорфирина на поверхности раздела воздух/вода. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20187 мол_a_вед).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ С ПОЛИАМИНОКАРБОНАТАМИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ.

Легкодимова Н.С., Герман К.Э.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

г.Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4,

legkodimova.nadezhda@yandex.ru

Комплексные соединения технеция с полиаминокарбонатами находят применение в координационной химии технеция, ядерной медицине, набирающей обороты по своей значимости в вопросах ранней диагностики онкологических заболеваний, и при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Для переработки ОЯТ энергетических реакторов на данный момент используется Пурекс-процесс, представляющий из себя совместную экстракцию урана и плутония из азотнокислых растворов 30%-ным ТБФ в углеводородном разбавителе. С улучшением энергоэффективности АЭС, рост выгорания ОЯТ значительно увеличивает выход продуктов деления, в том числе и технеция, что негативным образом сказывается на протекании ряда операций Пурекс-процесса при последующей переработке ОЯТ. В частности при проведении ключевой операции восстановительного разделения урана и плутония может снижаться степень очистки конечных продуктов. Одной из проблем является труднорастворимое соединение технеция с ДТПА, влияющее на гидродинамику фаз в ступенях и имеющее высокую каталитическую активность по отношению к основным компонентам перерабатываемых растворов и применяемым реагентам.

Основываясь на данных анализа, полученных из модельных азотнокислых растворов $Tc - N_2H_5NO_3 - ДТПА - HNO_3$, имитирующих водную фазу экстракционной системы, можно заключить, что осадок, формирующийся в азотнокислых Tc-содержащих растворах в присутствии $N_2H_5NO_3$ и ДТПА, является комплексным соединением Tc-ДТПА, имеющим полиядерную и полимерную природу, с участием амино-, карбоксильными группами комплексона, для которых возможна координация к различным атомам технеция. Tc-содержащий осадок формируется на конечной стадии процесса взаимодействия технеция с $N_2H_5^+$ в присутствии ДТПА, когда гидразин-нитрат уже преимущественно израсходован и Tc(IV) (Tc(IV)-ДТПА) медленно возвращается к исходному состоянию - Tc(VII) с образованием промежуточных валентных форм технеция.

Гидрофильные комплексы технеция с полиаминокарбоксильными лигандами (НТА, ЭДТА, ДТПА и т.п.) известны и широко используются также в радиофармацевтике. Ряд таких соединений образуется непосредственно при восстановлении технеция гидразином или оловом(II) в присутствии комплексона. В указанных комплексах технеций существует в четырехвалентном состоянии, при этом Tc(VII) и такие промежуточные валентные формы, как Tc(V), в комплексообразовании не участвуют.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ КАРБОРАНКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ФУНКЦИОНАЛИЗИРУЮЩИМИ БИОРЕЛЕВАНТНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ¹

Лимарев И.П.^{1,2}, Зелинский Г.Е.^{1,2}, Вологжанина А.В.², Ольшевская В.А.²,
Макаренков А.В.², Дороватовский П.В.³, Волошин Я.З.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский
проспект, 31; E-mail: limarev.1995@mail.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Вавилова,
28

³НИИ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла (клатрохелаты) [1] являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками. Использование медь(II)-катализируемой «клик»-реакции предоставляет возможность функционализации их макробициклических лигандов карборансодержащими заместителями для направленного на заданную биоактивность дизайна молекул таких клеточных комплексов [2].

Нуклеофильным замещением предварительно синтезированных морфолин- и диэтиламин-содержащих монохлороклатрохелатов железа(II) **1a** и **1b** были получены их макробициклические производные **2a** и **2b** с терминальной тройной C≡C связью, которые легко претерпели медь-катализируемую реакцию [2+3]-циклоприсоединения с *орто*-карборан-(12)-метилазидом, приводя к гибридным молекулам **3a** и **3b**, содержащим конформационно-лабильный 1,2,3-триазолилметильный спейсерный фрагмент (схема 1).

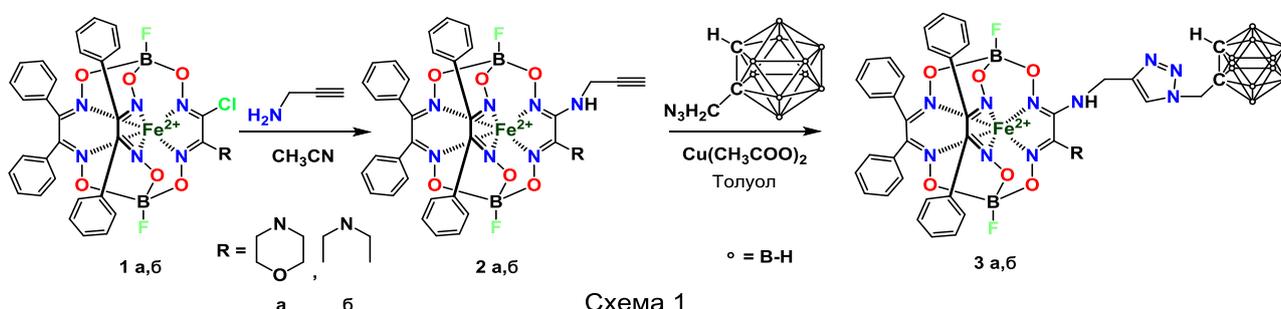


Схема 1

Состав и строение полученных карборанклатрохелатов железа(II) установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультядерной ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом синхротронного РСА их монокристаллов.

[1] Волошин Я. З., Белая И. Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, 2018. – 544 с.

[2] G. E. Zelinskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, I. P. Limarev, et. al. *Chemistry Select*, 2019, 4, 11572– 11577.

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований, при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10475), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00675 и 19-33-60047).

СИНТЕЗ И СОЛЬВАТОХРОМНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ТРЕХПАЛУБНОГО КРАУН- ФТАЛОЦИАНИНАТА ЕВРОПИЯ(III)

А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, К.П. Бирин¹,
Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

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

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

Интерес к исследованию несимметричных фталоцианинов и их металлокомплексов обусловлен широкими возможностями их использования в качестве нелинейно-оптических материалов. При этом переход от мономерных соединений к сэндвичевым комплексам способствует усилению нелинейной восприимчивости [1].

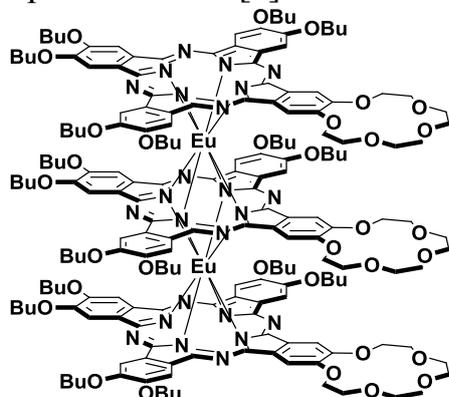


Рис. 1.

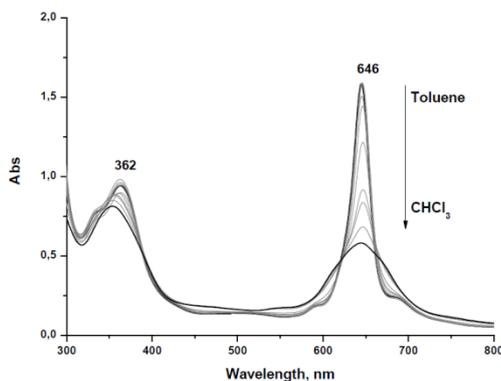


Рис. 2.

В данной работе прямым синтезом из несимметричного гекса-бутоксимоно-15-краун-5-фталоцианина был синтезирован трисфталоцианинат европия(III) (Рис. 1). Продемонстрировано, что этот комплекс проявляет сольватохромное поведение - при переходе от раствора в чистом толуоле к раствору в чистом хлороформе наблюдается значительное уширение Q-полосы (Рис. 2).

Спектрофотометрическое изучение взаимодействия комплекса с солями калия позволило исключить различие в углах разворота фталоцианиновых лигандов в хлороформе и толуоле, поскольку такое взаимодействие не приводило к единообразному виду спектра в различных растворителях. Исследование комплекса методом спектроскопии ¹H-ЯМР в соответствующих дейтерированных растворителях позволило исключить влияние агрегации на форму и положение Q-полосы.

Таким образом, сольватохромное поведение комплекса может быть связано с уменьшением конформационной подвижности бутоксильных групп в более вязком толуоле и, как следствие, ограничением количества возможных конфигураций расположения неподеленных пар электронов атомов кислорода относительно π-системы фталоцианинового макроцикла.

[1] A. V. Yagodin et al., *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2820–2830.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-01003 А.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КАТИОННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОНИТРИЛОВ

А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

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

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

Водорастворимые катионные фталоцианины рассматриваются как одни из наиболее перспективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. В связи с этим, нами был разработан модульный подход к получению тетра- и октакатионных фталоцианинов на основе аминометилированных фенолов.

На примере взаимодействия дихлорфталоцианида с *n*-диэтиламинометилированным 2,6-диметилфенолом было показано, что в зависимости от условий проведения реакции может происходить замещение одного или двух атомов хлора, что открывает возможности получения тетра- или октафенокси-замещенных фталоцианинов (Рис. 1).

Кватернизацией полученных соединений метилиодидом в *N*-метилпирролидоне были получены тетра- и октакатионные фталоцианинаты цинка $Zn[(ArO)_4Cl_4Pc]^{4+}$ и $Zn[(ArO)_8Pc]^{8+}$. Показано, что оба комплекса растворяются в воде, однако в случае тетракатионного комплекса по данным ЭСП наблюдается значительная агрегация, тогда как октакатионный комплекс находится в водном растворе в мономерном состоянии (Рис. 2), и для него продемонстрирована возможность генерации синглетного кислорода, что открывает перспективы его использования для фотодинамической терапии.

Дальнейшее развитие предложенного подхода позволит варьировать заместители в феноксильных группах для управления балансом между растворимостью, липофильностью и способности к агрегации для оптимизации взаимодействия фотосенсибилизаторов с бактериальными и опухолевыми клетками.

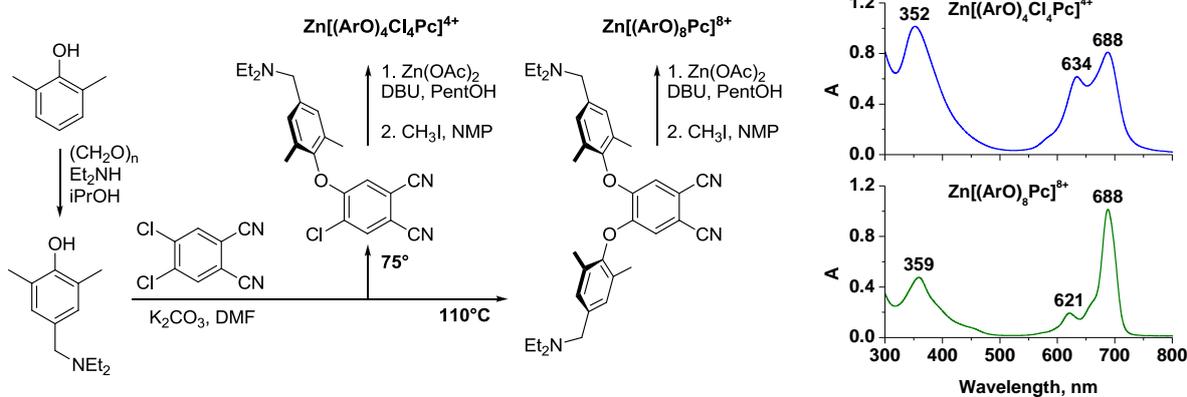


Рис. 1.

Рис. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-13-00410.

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ БИСФТАЛОЦИАНИНАТЫ ТЕРБИЯ(III) КАК КОМПОНЕНТЫ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

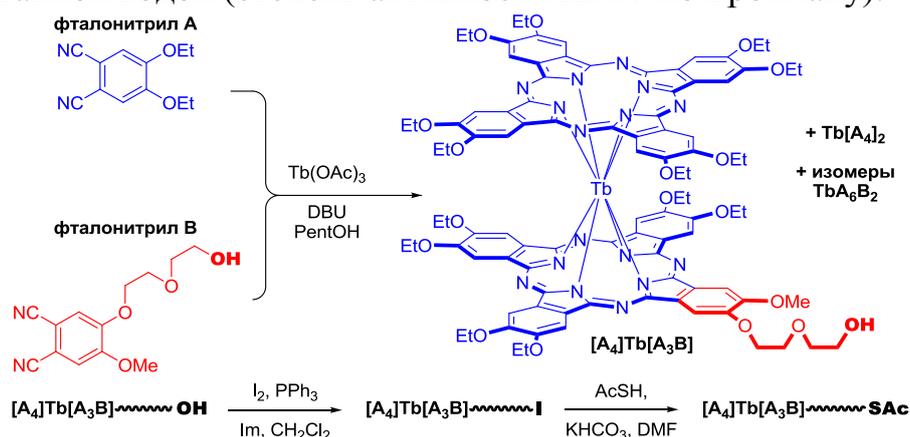
А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

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

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

Несимметричные фталоцианины, содержащие якорные группы различной природы могут быть использованы для конъюгации с квантовыми точками и наночастицами, что позволяет получать новые гибридные материалы со свойствами, улучшенными по сравнению с индивидуальными компонентами [1].

В данной работе были разработаны методы получения несимметричных фталоцианинатов тербия состава $[A_4]Tb[A_3B]$ взаимодействием избытка диэтоксифталонитрила **A** и нового фталонитрила **B**, содержащего один фрагмент диэтиленгликоля, в присутствии ацетата тербия и DBU в кипящем пентаноле с последующим разделением смеси образующихся продуктов на окиси алюминия, деактивированной водой (степень активности III-IV по Брокману).



Последовательным замещением OH-группы на атом иода и тиацетатную группу был получен комплекс, который может быть иммобилизован на поверхности наночастиц благородных металлов. Благодаря пониженной симметрии, гибридные материалы на основе данного комплекса могут выступать в качестве оптических ограничителей. Также, благодаря наличию в молекуле катиона Tb^{3+} на основе данного комплекса возможно создание молекулярных магнитных материалов.

[1] D. O. Oluwole, A. V. Yagodin, N. C. Mkhize, K. E. Sekhosana, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze and T. Nyokong, First Example of Nonlinear Optical Materials Based on Nanoconjugates of Sandwich Phthalocyanines with Quantum Dots, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2820–2830.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-01003 А.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ ТИОБЕНЗОИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО НЕСИММЕТРИЧНОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ЛИГАНДА

А.В. Шокуров¹, А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2},
С.Л. Селектор¹

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

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

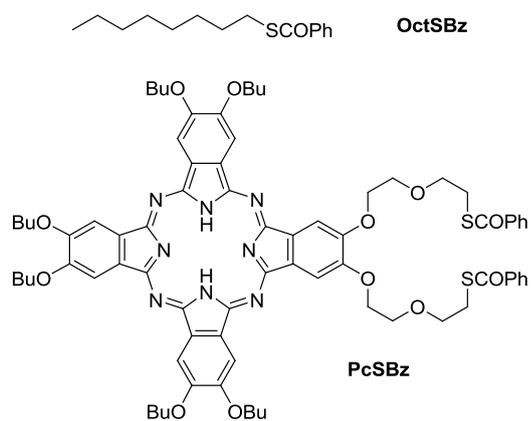


Рис. 1.

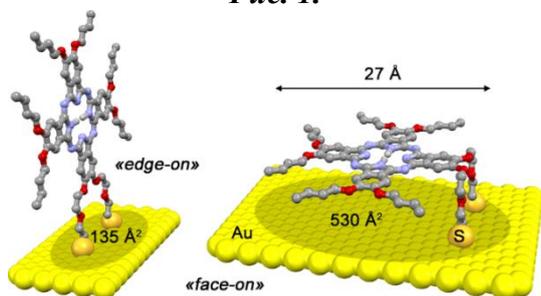


Рис. 2.

На примере эфиров тиобензойной кислоты – октилтиобензоата **OctSBz** и фталоцианина **PcSBz** (Рис. 1) исследована возможность использования эфиров тиобензойной кислоты в качестве исходных соединений для получения самоорганизованных монослоев на поверхности золота [1]. Для исследования хемосорбции использовали метод циклической вольтамперометрии – золотые электроды выдерживали в растворах тиобензоатов в различных растворителях, промывали, помещали в водный раствор редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и регистрировали изменение тока соответствующего редокс-процесса. В результате, было показано, что оба соединения образуют стабильные монослои на поверхности золота в смесях $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ без предварительного

удаления бензоатной защитной группы. Однако в то время как монослой, образованный **OctSBz** приводил к полной изоляции электрода, а в случае **PcSBz** наблюдалось образование проводящего монослоя, что было обусловлено собственной редокс-активностью фталоцианина. Исследование зависимости тока, соответствующего окислению фталоцианина от скорости развертки потенциала, позволило определить площадь, занимаемую одной молекулой на поверхности золота - $139 \pm 5 \text{ \AA}^2$, что соответствовало вертикальной *edge-on*-ориентации молекул (Рис. 2) в плотноупакованном монослое.

[1] Shokurov, A. V.; Yagodin, A. V.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Selektor, S. L. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, 9, 051006.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20187 мол-а-вед.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И NH-ТАУТОМЕРИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛ- И ФОРМИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

А.Г. Мартынов¹, А.В. Ягодин¹, Д.А. Бунин¹,
Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}, J. Mack,³ T. Nyokong³

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

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

³Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa

Квантово-химическое описание электронного строения несимметричных фталоцианинов – фотосенсибилизаторов в элементах солнечной энергетики является важной задачей для дизайна соединений с улучшенными характеристиками. Среди подходов к такому описанию важное место занимает упрощенное нестационарное приближение теории функционала плотности sTDDFT [1], позволяющее проводить экспрессные расчеты с высокой точностью предсказывающие энергии вертикальных переходов в молекулах, содержащих большое количество атомов.

В данной работе этот метод был впервые применен для изучения электронного строения NH-таутомеров несимметричных фталоцианиновых лигандов, содержащих CH₂OH и COH-группы. С использованием метода B97-3c были оптимизированы геометрии a- и s-таутомеров метокси-замещенных соединений (Рис.1) и показано, что переход от гидроксиметил- к формил-производным существенно увеличивает стабильность s-таутомера. Расчет энергий вертикальных переходов методом sTDDFT CAM-B3LYP/6-31G(d)+SMD(CHCl₃) и сравнение полученных данных с экспериментальными спектрами (Рис. 2) свидетельствует о правильности идентификации наиболее стабильного таутомера и корректном описании его электронного строения.

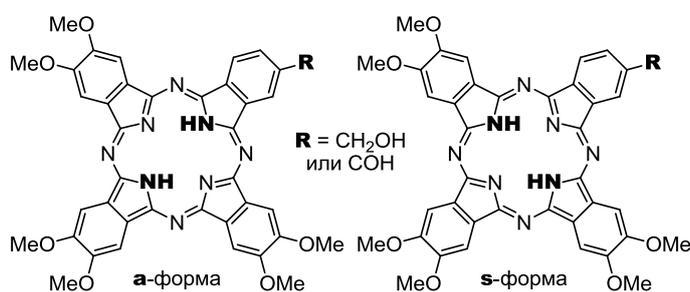


Рис. 1.

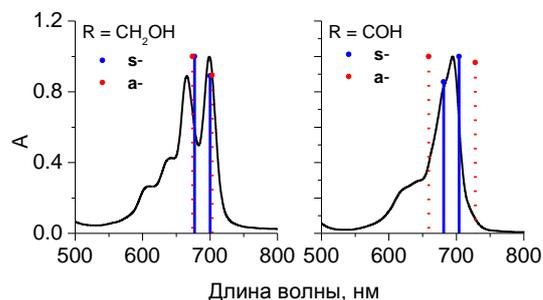


Рис. 2.

[1] Martynov, A. G.; Mack, J.; May, A. K.; Nyokong, T.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *ACS Omega* **2019**, *4*, 7265–7284

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-53-60001 ЮАР_Т.

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ [2+2]-КРОСС-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОМ КОМПЛЕКСЕ¹

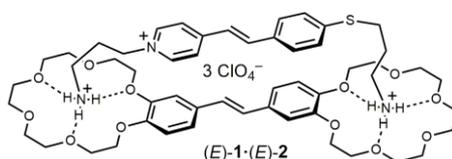
Мартьянов Т.П.^{1,2}, Ушаков Е.Н.^{1,2}, Сазонов С.К.², Громов С.П.^{2,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Академика Семёнова, 1; E-mail: martyanov.t@gmail.com

²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, ул. Новаторов, 7а; E-mail: spgromov@mail.ru

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

К настоящему времени разработано множество супрамолекулярных методов управления эффективностью и селективностью реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) как в растворе, так и в твердой фазе [1,2]. Основное внимание было уделено авто-ФЦП, т.е. [2+2]-фотодимеризации, в то время как супрамолекулярные реакции *кросс*-ФЦП между олефинами разного строения остаются плохо изученными. Из-за различий в электронной природе и спектральных свойствах реагентов возникают такие вопросы, как влияние полярности среды и длины волны возбуждения на квантовый выход *кросс*-ФЦП. Также существует вероятность подавления *кросс*-ФЦП по причине быстрой дезактивации возбужденного состояния в результате реакции переноса электрона с донорного олефина на акцепторный.



В настоящей работе поставленные выше вопросы были изучены на примере псевдоциклического комплекса бис(18-краун-6)стильбена (*E*)-**1** с производным тиостириллипиридина (*E*)-**2**, содержащим два аммонипропильных заместителя.

Литература

1. Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, *Усп. хим.*, 2015, **84**, 787–802.
2. Л. Г. Кузьмина, А. И. Ведерников, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Кристаллография*, 2019, **64**, 677–700.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 19-13-00020).

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ АСМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С КРАУН-ЭФИРОМ ИЛИ ПОРФИРИНОМ¹.

Л.И. Матиенко, Е.М. Миль, В.И. Бинюков

ФГБУН ИБХФ РАН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4

Обычно в требованиях к лигандам, которые контролируют активность гомогенных металлокомплексных катализаторов, внимание исследователей сфокусировано на их стерических и электронных свойствах. Взаимодействия во внешней координационной сфере, роль водородных связей и других не ковалентных взаимодействий менее изучены. Мы предлагаем новый подход - метод АСМ - к изучению возможности образования супрамолекулярных структур, а также роли межмолекулярных водородных связей (и других не ковалентных взаимодействий), в механизмах гомогенного и ферментативного катализа гетеролигандными комплексами никеля и железа, являющихся катализаторами окисления алкиларенов и моделями ферментов. Методом АСМ нами установлена самоорганизация за счет Н-связей комплексов железа $Fe^{III}_x(acac)_y18C6_m(H_2O)_n$ ($18C6=18$ -кпаун-6), $Fe^{III}_x(acac)_y(His)_m(Tyr)_n(H_2O)_p$ ($Tyr=L$ -Тирозин, $His=L$ -Гистидин), моделирующих активный центр Fe-ARD Ациредуктон Диоксигеназы и Fe-Ацетилацетон Диоксигеназы (Dke1), в супрамолекулярные структуры, напоминающие по форме трубочки белка тубулина. Наблюдалась самоорганизация порфириновых комплексов железа с тирозином и гистидином $\{Het_x(Tyr)_m(His)_p(H_2O)_q\}$, которые могут быть моделью активного центра Цитохром-Р450 зависимых монооксигеназ, в стабильные наноструктуры в виде тригональных призм за счет самосборки с участием межмолекулярных водородных связей. Полученные результаты могут приблизить нас к пониманию механизма функционирования моно- и диоксигеназ, роли компонентов, формирующих активный центр ферментов.

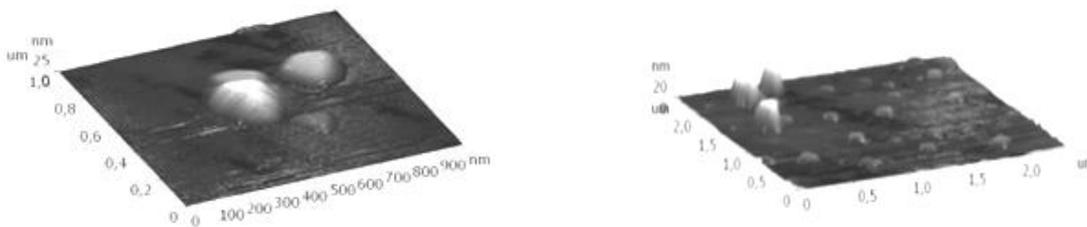


Рис. Трехмерный имидж структур на основе комплексов $\{Het_x(Tyr)_m(His)_p(H_2O)_q\}$, $Het=Гемин$)

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ TODGA МЕТОДОМ
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**
Ю.В. Никитина¹, Н.В.Юдин², Е.В. Белова¹

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

²ФГБОУ ВО РХТУ, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Утилизация высокоактивных отходов (ВАО) – одна из важных задач активно развивающейся атомной промышленности. Уменьшить их количество возможно путем извлечения опасных и долгоживущих нуклидов из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с помощью процессов жидкостной экстракции. Высокие радиационные нагрузки, а также повышенная кислотность таких процессов ведет к образованию большого количества нежелательных продуктов, которые могут ухудшать показатели пожаровзрывобезопасности и способствовать возникновению экзотермических реакций.

В данной работе выполнен анализ продуктов радиационной деградации экстракционной смеси 0.15 или 0.2 моль/л TODGA в разбавителе Изопар – М с добавлением 6 % или 20% 1-деканола, с насыщением и без 8 моль/л HNO₃ и облученных до дозы 500 кГр. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на газожидкостном хроматографе фирмы Thermo Scientific серии Trace 1310 с масс-спектрометром ISQ с ионизацией электронным ударом (70 эВ). Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) выполняли на хроматографе Trace 1310 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Идентификацию продуктов осуществляли по масс-спектрам и индексам удерживания.

В следовых количествах наблюдаются алкилнитраты и алкилнитриты, продукты деструкции TODGA, содержащие диоксилацетамидный или октиламинный фрагменты. Суммарная концентрация продуктов взаимодействия с азотной кислотой составила не более 0.9 %. После облучения экстрагента массовая концентрация TODGA снижается в 3.7 раза до 1.5 %. Наблюдаются два основных продукта его деструкции: N,N-диоксилацетамид и N,N-диоксиламингидроксиуксусная кислота. По данным ГЖХ выявлено, что после насыщения проб азотной кислотой содержание TODGA уменьшается с 5.5 до 5,0 % масс, деканола – с 5.55 до 5.2 %.

В насыщенных облученных образцах TODGA разрушается до 2,0 % и усложняется состав продуктов радиолитического разложения: кроме указанных выше соединений обнаруживается канцерогенный N-нитрозо-диоксиламин до 0.2% и эфиры жирных кислот. Содержание н-деканола снижается более чем в 2 раза, до 2,0 - 2.8%. Существенно возрастает концентрация алкилнитратов и нитритов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТБФ В ИЗОХОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Никитина Ю.В., Скворцов И.В., Белова Е.В.

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

Утилизация высокоактивных отходов (ВАО) – одна из важнейших задач PUREX-процесса, в ходе которого при использовании экстрагента три-н-бутилфосфата (ТБФ) в разбавителе извлекаются изотопы урана и плутония. При отклонении от параметров технологического процесса возможно протекание неуправляемых экзотермических реакций, которые могут переходить в режим теплового взрыва.

В данной работе исследована термическая стабильность экстракционной системы 30% ТБФ - Изопар-М с водными растворами 8 и 12 моль/л HNO_3 при температуре 90 - 170°C, в соотношении фаз – 1:1 и 1:2; часть растворов была предварительно облучена до 1 МГр на электронном ускорителе. Определены параметры пожаровзрывобезопасности: максимальная скорость газовыделения (W_{max}), величина саморазогрева (Δt) и максимальное давление в аппарате (P_{max}). Эксперименты проводились на специально сконструированной установке в условиях постоянного объема. Также был определен нижний температурный предел воспламенения (T_n) смесей ТБФ в Изопар-М.

При термоллизе необлученных двухфазных систем в контакте с 12 моль/л HNO_3 при температурах 90-110°C в начальный период нагрева наблюдали газовыделение, которое соответствует термическому расширению газов и разложению азотной кислоты; рост давления прекращался при достижении заданной температуры. Видимые экзотермические эффекты отсутствовали во всех экспериментах. При температурах испытания более 150°C и концентрации азотной кислоты в водной фазе 8 и 12 моль/л процесс переходил в режим теплового взрыва с быстрым ростом температуры и давления в аппарате, которое увеличивалось пропорционально температуре испытания и слабо зависело от поглощенной дозы.

Измеренные значения T_n показывают, что облучение ненасыщенных образцов снижает данный показатель на 30°C, понижая температуру вспышки до 45°C, что относит данные растворы к классу ЛВЖ. Меньшему снижению T_n (на 18°C) при равной дозе облучения подвержены предварительно насыщенные 8 моль/л HNO_3 , что может быть связано со связыванием образующихся в процессе радиолиза углеводородных радикалов азотной кислотой с образованием менее летучих соединений.

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ КАМФОРААННЕЛИРОВАННЫЕ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНЫ

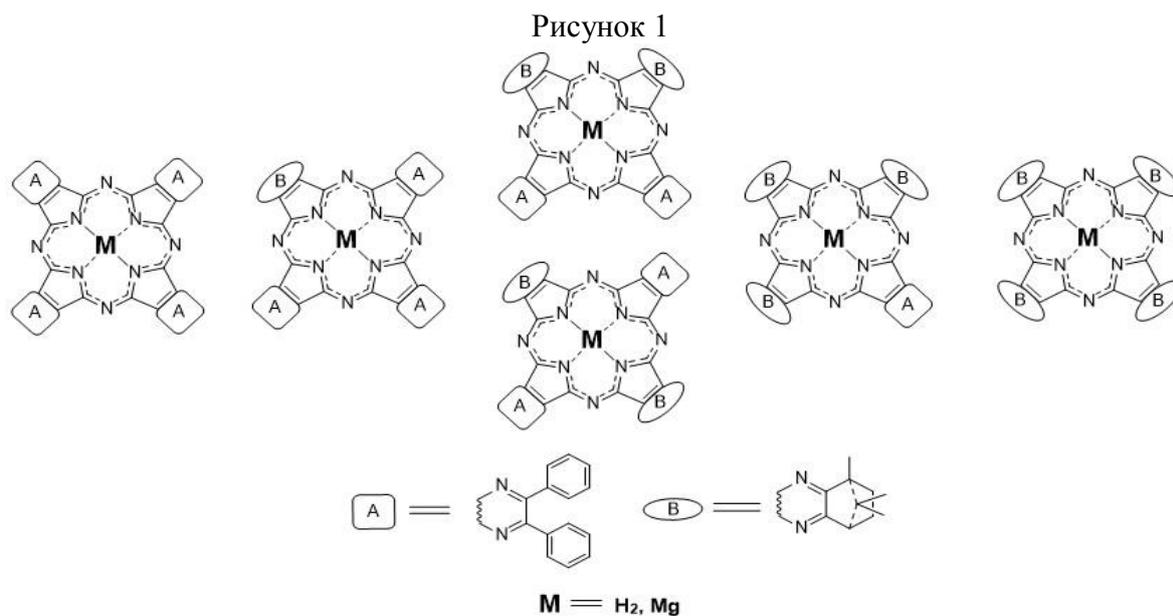
Никитин И.А. (3 курс), Скворцов И.А.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
Иваново, Россия*

E-mail: ivan.nikitin-15@yandex.ru

Порфиразины – макрогетероциклы тетрапиррольного строения, являются структурными аналогами фталоцианинов. Данные соединения довольно широко изучены, однако модификация их структуры остается актуальной проблемой. Введение различных заместителей по периферии макроцикла, а также различных гетероциклов может привести к изменению спектральных свойств и растворимости. Так, аннелирование пиразиновых колец приводит к получению электрон-дефицитного тетрапиразинопорфиразина, обладающего низкой растворимостью в органических растворителях. Большой интерес вызывает введение хирального фрагмента с целью получения оптически активного порфиразинового макроцикла, как нового функционального материала для применения его в разных технологических сферах.

Нами путем смешанной темплатной циклотетрамеризации дифенил-замещённого и камфоро-аннелированного пиразин-2,3-дикарбонитрилов была получена смесь симметричных и несимметричных тетрапиразинопорфиразинов и их комплексов с магнием (рис. 1). Наибольший интерес вызывает продукт состава A_3B с одним оптически активным центром. Структура соединений была охарактеризована спектральными методами (MALDI-TOF масс-, ИК-, УФ-видимая-спектроскопия).



ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ ОЯТ

А.С. Объедков^{1,2}, В.В. Калистратова¹, Е.В. Белова¹

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

²ФГБОУ ВО РХТУ, 125047, г.Москва, Миусская площадь, д. 9

Азотнокислые растворы восстановителей используются в радиохимической технологии при регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и упаривании отходов. Условия проведения таких операций различаются по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, концентрации азотной кислоты и восстановителя. Для оценки опасности смесей восстановителей с окислителями необходима информация об их взрывоопасных характеристиках.

Целью данной работы является определение температуры начала экзотермических эффектов при нагреве образцов до 250оС. Исследование восстановителей проводилось методом ДСК. В данной работе использовались восстановители: карбогидразид (КГ), гидразин гидрат (ГГ), ацетогидроксамовая кислота (АГК), уксусная кислота (УК), а также их смеси. Концентрация азотной кислоты в растворах составляла 0.8, 1.6 и 3.2 моль/л. Исследование экстракционных смесей осуществлялось в герметизируемых тиглях. Объем пробы составляла 10 мкл, скорость нагрева – 2 и 5 К в минуту.

В результате проведения экспериментов было установлено, что линейный нагрев смеси АГК и ГГ с УК в 3.2 моль/л HNO₃ сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом, который начинается при температуре 100оС. Суммарный тепловой эффект составляет 184.3 Дж/г. Масса образца уменьшается на 13.5 масс.%. Для смеси АГК и ГГ с УК в 1.6 моль/л HNO₃, начинающийся при 100оС экзотермический эффект составляет 75 Дж/г. Масса образца уменьшается на 0.8 масс.%. Для аналогичной смеси в 0.8 моль/л HNO₃ экзотермический эффект начинается при 150оС, при этом значение суммарного теплового эффекта оценивается в 66 Дж/г, а масса образца уменьшается на 0.9 масс.%.

Среди парных смесей выделяется КГ с ГГ в 3.2 моль/л HNO₃, суммарный тепловой эффект которой составляет 490 Дж/г. Масса образца уменьшается на 0.8 масс.%.

При проведении экспериментов с восстановителями в 3.2 моль/л HNO₃ было выявлено, что для КГ характерно самое большое значение суммарного теплового эффекта, равное 219 Дж/г. Уменьшение массы образца составляет 0.8 масс.% соответственно.

Таким образом, при увеличении концентрации HNO₃ увеличивается значение суммарного теплового эффекта и уменьшается температура начала экзотермического эффекта. Наибольшие значения суммарного теплового эффекта характерны для смесей, в состав которых входит КГ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ TODGA В РАСТВОРАХ Н-СПИРТ В ИЗОПАРЕ-М МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

А.С. Объедков^{1,2}, М.М. Белова², В.В. Калистратова¹

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

²ФГБОУ ВО РХТУ, 125047, г.Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящее время отсутствует оптимальная экстракционная смесь для фракционирования компонентов жидких ВАО от переработки ОЯТ с высоким выгоранием. Такая смесь должна иметь высокую концентрацию сильного экстрагента в полярном коррозионно-безопасном и доступном разбавителе, характеризующем низкой экстракцией азотной кислоты и окисляемом до газообразных продуктов. Кроме того, необходим простой способ регенерации экстракционной смеси после облучения при сохранении возможности использования оборотных растворов в технологическом процессе.

Учитывая заданные для экстрагента требования, АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» в гидрометаллургических процессах регенерации ОЯТ и переработки радиоактивных отходов (РАО) рассматривает использование раствора TODGA (N,N,N',N' тетра-н-октилдиамиддигликолевой кислоты) в разбавителе – смеси н-нонанола или н-деканола в ИзопареМ.

Рассматривая возможность применения н-нонанола и н-деканола в качестве разбавителя в экстракционных процессах переработки ОЯТ необходимы данные о химической, термической и радиационной стойкости экстрагента, при этом необходимо определить возможность использования метода ДСК при изучении радиационно-термической стабильности экстракционных систем.

Экспериментальным и расчетным методом определены тепловые эффекты экзотермических реакций разложения экстракционных смесей и температурные интервалы протекания данных реакций. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

– при нагревании в герметичном тигле для необлученных двухфазных смесей экстрагента с 4 и 8 моль/л азотной кислотой имели место экзотермические эффекты при 90 - 95 °С и 110 - 120 °С;

– облучение до поглощенной дозы 0,5 МГр оказывает слабое влияние на температуры начала экзотермических процессов при нагревании в условиях замкнутого объема.

- вследствие воздействия ионизирующего излучения происходит разложение экстракционных смесей, сопровождающееся газовыделением большей интенсивности, чем для смесей с три-н-бутилфосфатом.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

НОВЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.Ю. Писаревская^{*1}, А.Л. Ключев¹, И.И. Колесниченко¹, А.А. Аверин¹, А.М. Горбунов¹, В.Н. Андреев¹, Ефимов О.Н.².

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4.

*E-mail: elena_pisarevska@bk.ru

² Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. академика Семенова, 1.

Получен новый электро- и каталитически активный композит ОГ-ПФД-SiW на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), поли-о-фенилендиамина (ПФД) и кремневольфрамовой кислоты (SiW). ЦВА, как и спектры ИК и КР, подтверждают его состав. Получены спектры электрохимического импеданса и предложена эквивалентная схема. Также обнаружено, что в физиологическом растворе анестетики амидного ряда изменяют ЦВА композита, что может быть в дальнейшем использовано для определения различных лекарственных препаратов в физиологических жидкостях.

Синтез проводили на screen printed carbon electrode (SPCE) с нанесенной на него пленкой ОГ. SPCE, покрытый композитом, впоследствии можно использовать в качестве датчика или в электрокатализе.

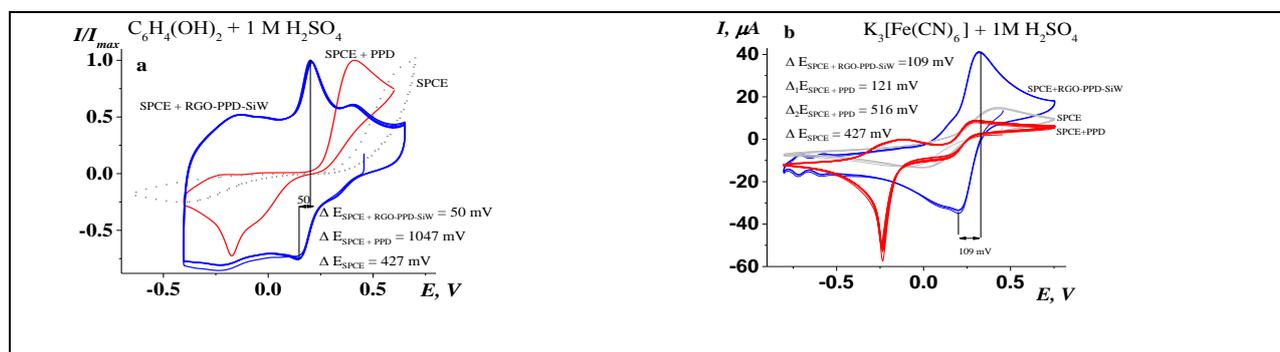


Рис. 1. Каталитическое поведение композита ОГ-ПФД-SiW, нанесенного на SPCE

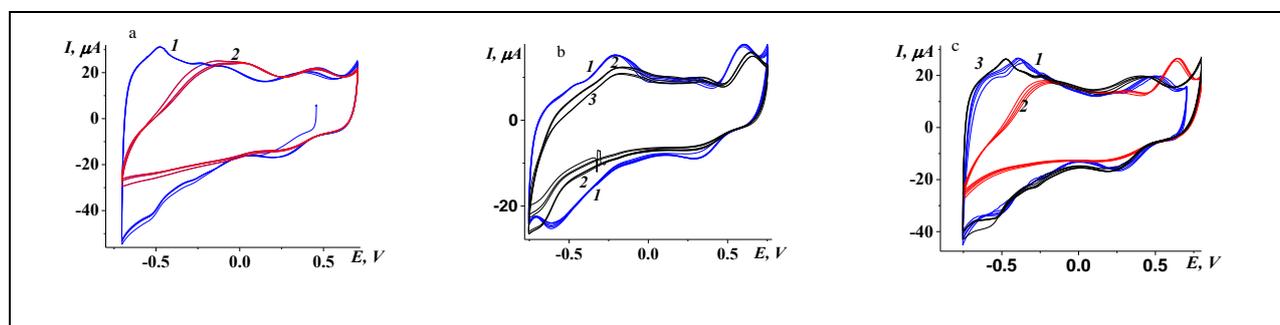


Рис. 2. Поведение анестетиков на SPCE-GO+ПФД+SiW в физрастворе. ЦВА до (1) и после (2) добавления лидокаина (а), 10 мкл наропина (b), хирокаина (с); + еще 5мкл наропина (3), b; ЦВА в физрастворе после промывки электрода (3), с.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

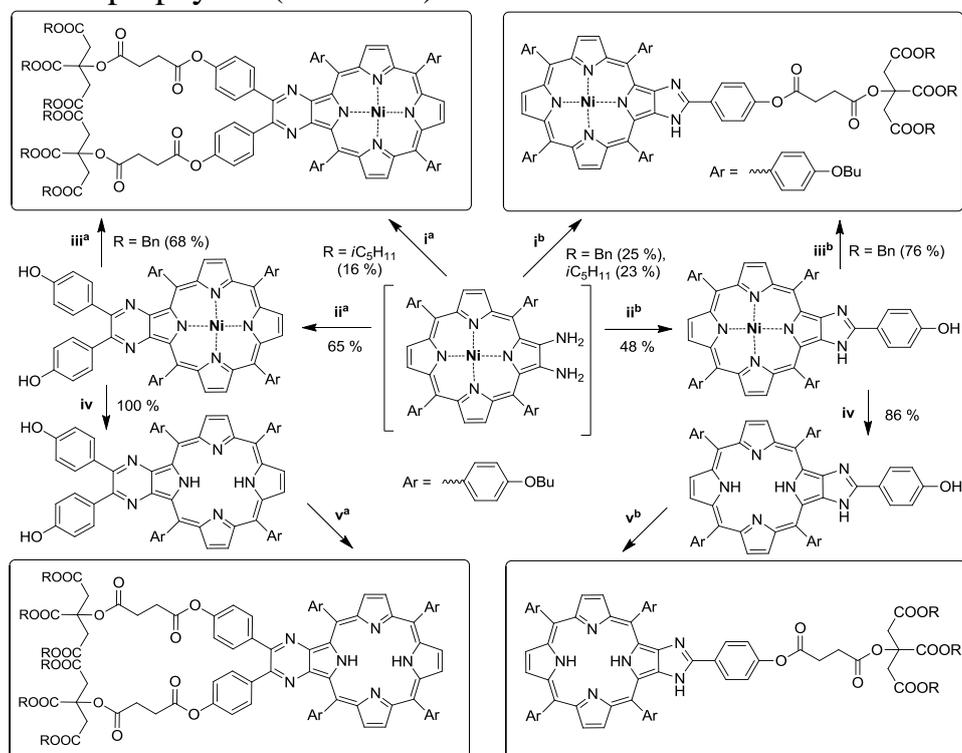
NEW HYDROPHILIC PORPHYRINS FOR HYBRIDE MATERIALS¹

D.A. Polivanovskaia¹, K.P. Birin¹, Yu.G. Gorbunova^{1,2}

¹A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Leninsky prosp. 31, bldg. 4, Moscow, 119071, Russia; E-mail: dpolivanovskaya@mail.ru;

²N.S. Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry RAS, Leninsky prosp. 31, Moscow, 119991, Russia

The unique physical-chemical properties of porphyrins adsorbed on the surface of various nano-sized materials attract growing interest due to their possible applications in catalysis and medicine as photosensitizers. The wide use of citrate anions for the stabilization of gold nanoparticles allows to expect the citric acid fragment to be a promising anchoring group for the conjugation of porphyrins with nanoparticles. In the present work, we have developed different synthetic pathways for the preparation of new citrate-substituted porphyrins (Scheme 1).



Scheme 1 – Possible approaches to synthesis of new citrate-substituted porphyrins: **i** – 4-([trialkylcitrate]succinatoxy)-benzaldehyde, DCB, 120°C [1]; **ii** – 1) 4-(benzoiloxymethyl)benzaldehyde, DCB, 120°C; 2) Et₃N, MeOH, THF, H₂O; **iii**, **v** – trialkylcitrylsuccinic acid chloride, DMAP, DCM, reflux; **iv** – TFA, H₂SO₄; **a** – excess; **b** – lack.

We expect that further survey of the deprotection conditions for the carboxylic units will allow the preparation of compounds bearing free anchoring groups for further adsorption on gold nanoparticles.

1. K.P. Birin, A.I. Poddubnaya, I.A. Abdulaeva, et al. Dyes Pigm. 2018, 243–249.

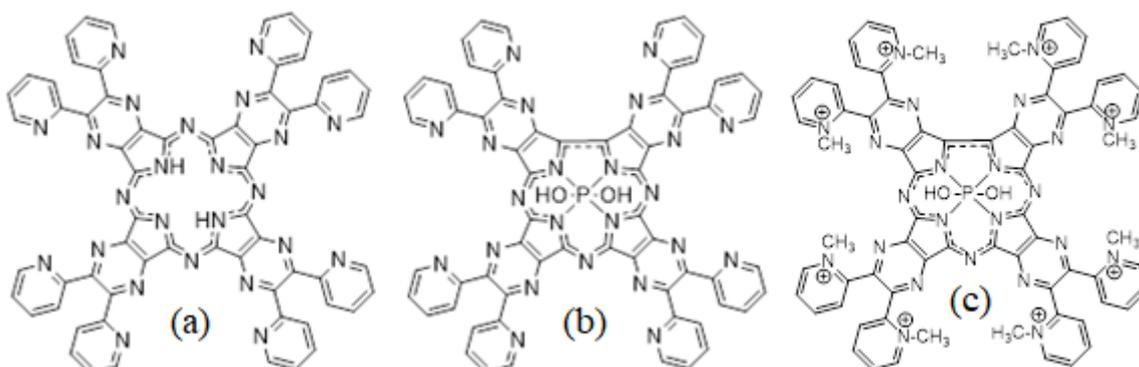
¹ The authors are grateful to RFBR (grant №19-33-70036).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРАЗИНОКОРРОЛАЗИНОВ

Попов А.А., Стужин П.А., Сальников Д.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Тетрапиразинопорфиразины (TPyzPz) и их комплексы активно исследуются как эффективные фотосенсибилизаторы для ФДТ. Эрколани и др. была показана эффективность производных 2-пиридил замещенного макроцикла $[\text{Py}_8\text{TPyzPzH}_2]$ (a) и получены гидрофильные N-метилованные производные и мультиметаллические комплексы.



Ранее было для фенил- и алкилзамещенных тетрапиразинопорфиразинов было показано, что их кипячение $[\text{R}_8\text{TPyzPzH}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}$) с PBr_3 приводит к сокращению макроцикла и образованию соответствующего P(V) корролазина $[(\text{R}_8\text{TPyzCz})\text{P}(\text{OH})_2]$ [ссылка JPP]. Аналогично при реакции $[\text{Py}_8\text{TPyzPzH}_2]$ с PBr_3 в пиридине мы получили 2-пиридил замещенный комплекс $[(\text{Py}_8\text{TPyzCz})\text{P}(\text{OH})_2]$ (b). Методом ^{31}P ЯМР было доказано, что фосфор находится в sp^3d^2 -гибридном состоянии и имеет две аксиальные -ОН группы, проявляющие кислотные свойства. Комплекс $[(\text{Py}_8\text{TPyzCz})\text{P}(\text{OH})_2]$ нерастворим в большинстве органических растворителей за исключением пиридина, ДМСО и ДМФА. Однако он растворяется в водных растворах кислот и щелочей из-за протонирования 2-пиридил групп или кислотной ионизации фрагмента $\text{P}(\text{OH})_2$. Была также получена водорастворимая октакатионная форма с N-метилованными 2-пиридил фрагментами $[(\text{CH}_3^+\text{Py})_8\text{TPyzCz}]\text{P}(\text{OH})_2$ (c). Исследована зависимость электронных спектров поглощения и эмиссии от pH водных растворов этой формы и определены две константы её кислотной ионизации $pK_{a1} = 3.57$ и $pK_{a2} = 8.29$. Октационная форма корролазина неагрегирована в водном растворе и показывает высокое значение квантового выхода синглетного кислорода $\Phi(^1\text{O}_2) = 0.56$.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №17-13-01522)

рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ И СУБАЗАФТАЛОЦИАНИНЫ¹

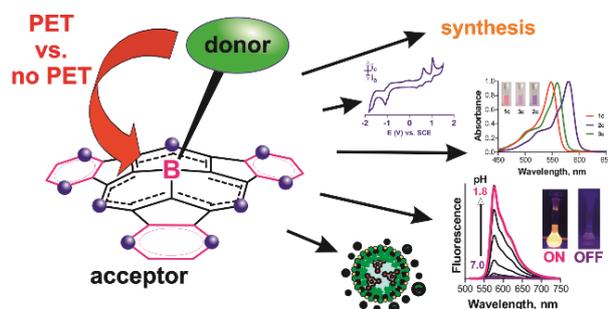
И.А. Скворцов^{1,2}, П. Зимчик², В. Новакова², П.А. Стужин¹

¹Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Шереметевский проспект, 7; E-mail: ivanskvortsov@mail.ru

²Карлов Университет, Факультет Фармации в Градец-Кралове, Akademia Hejrovského, 1203; E-mail: veronika.novakova@faf.cuni.cz

Флуоресцентные свойства рН-сенсоров плодотворно изучаются многими учеными по всему миру. Причиной такого интереса исследователей является применение рН-чувствительных флуорофоров для визуализации биологических процессов в живых клетках [1]. Механизм включения и выключения флуоресценции обычно основан на фотоиндуцированном переносе электронов (PET) между донорным и акцепторным фрагментом соединения [2]. PET отвечает за гашение возбужденных состояний сенсора (режим ВЫКЛ). Отключение PET восстанавливает общие пути релаксации возбужденного состояния (например, эмиссию) и, следовательно, дает возможность сенсору работать в режиме ON.

Среди макроциклических рН-чувствительных систем наиболее детально изученными являются фталоцианины (Pcs) и их азааналоги – тетрапиразинопорфирины (TPyzPzs) [3]. Однако работ, посвященных изучению сенсорных свойств сокращенных гомологов Pcs – субфталоцианинов (subPcs), достаточно мало. А пиразино-[2,3-b,g,l]-субпорфирины (SubPyzPzs) вообще еще не были исследованы для использования в качестве сенсоров на рН. В связи с этим, в данной работе наш фокус сосредоточен на синтезе и изучении фотофизических свойств новых рН-чувствительных SubPcs и SubPyzPzs.



1. J. R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, 3rd edn, 2006.
2. B. Daly, J. Ling and A. P. de Silva, Chem. Soc. Rev., 2015
3. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A. Coord. Chem. Rev., 2018, 361

¹ Работа была поддержана стипендией Президента РФ для обучения за рубежом в 2018-19 учебном году (приказ № 410) и Российским Научным Фондом (грант 20-13-18021)

КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРАЗИНОИДОВ С НЕМЕТАЛЛАМИ. 2. ПОРФИРАЗИНЫ И КОРРОЛАЗИНЫ ФОСФОРА(V)

С.С. Иванова¹, А.А. Попов¹, Д.С. Сальников¹, В. Слизнев¹, П.А. Стужин¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: svsiv@isuct.ru

В докладе обобщаются литературные и собственные данные авторов по исследованию комплексов фосфора(V) с порфиразинами и их аналогами с сокращенным макроциклом – корролазинами. При взаимодействии безметалльных порфиразинов, и их аннелированных аналогов (фталоцианинов и тетрапиразинокорролазинов) с избытком галогенидов фосфора(III) наблюдается сокращение макроцикла за счет элиминирования одного мезо-атома азота и образование комплексов корролазинов фосфора(V). Промежуточными продуктами при этом являются порфиразины фосфора(V), которые становятся основными при использовании фосфорилгалогенидов. Анализ особенностей строения на основании имеющихся литературных данных и квантово-химического моделирования с использованием метода DFT показывает, что координация фосфора(V) порфиразиновым макроциклом приводит существенному искажению его планарности, которая восстанавливается при сокращении макроцикла до корролазинового.

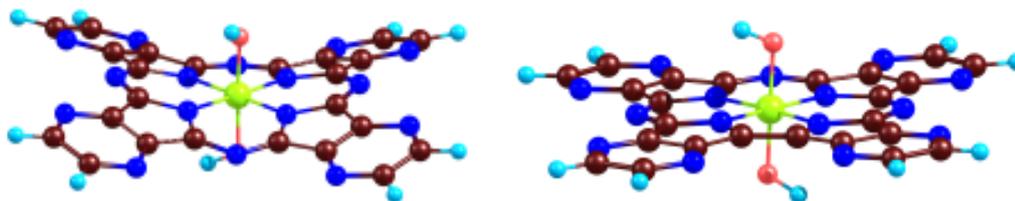


Рисунок. Строение комплексов фосфора(V) с пирозин-аннелированными порфиразином и корролазином по данным DFT.

В случае тетрапиразинопорфиразинов, обладающих повышенной жесткостью макроцикла, процесс сокращения становится доминирующим и образование порфиразинового производного наблюдать не удастся.

В докладе представлены обсуждаются данные по исследованию фотохимических и кислотно-основных свойств комплексов фосфора(V) с порфиразинами и корролазинами, а также их водорастворимых форм с сульфобензильными и N-метилпиридильными группами.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №1713-01522п.

ХЛОРИНЫ e_6 С ФРАГМЕНТАМИ ПРЕПАРАТОВ АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ: АГРЕГАЦИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МИЦЕЛЛЯРНЫМ ПАВ ТВИН 80

О.В. Шухто¹, М.К. Крестьянинов², С.О. Кручин², Д. В. Батов²,

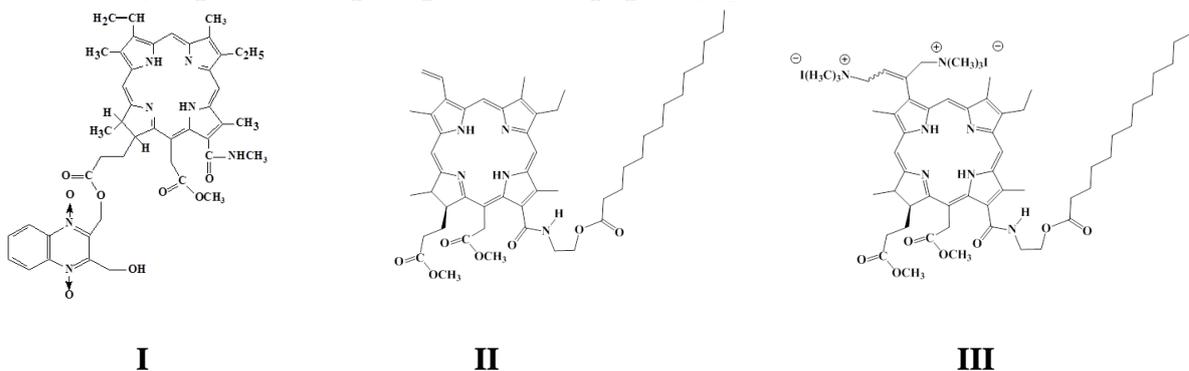
А.В. Кустов², И.С. Худяева³, Д.В. Бельх³, Д.Б. Березин¹

¹ *ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново; E-mail: shukhto@mail.ru*

² *ФГБУН ИХР им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново*

³ *Институт химии ФГБУН Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является эффективным дополнением к уже существующим методам лечения инфекционных заболеваний, вызванных патогенными микроорганизмами. Однако, эффективность генерации синглетного кислорода – основной активной частицы, обеспечивающей фототерапевтическое действие обычно гидрофобных сенсibilизаторов (ФС) на основе хлорина e_6 (соед. **I-III**) вследствие их агрегации в водных растворах существенно снижается. Применение биосовместимых неионогенных ПАВ, например, Твин 80, в качестве мицеллярного носителя ФС, обеспечивает нахождение пигмента в растворе в молекулярной неагрегированной форме [1].



Одним из направлений повышения эффективности ФС является создание на их основе препаратов двойного действия, например, конъюгатов хлорина e_6 с фрагментами молекул известных антимикробных препаратов – «Диоксидина» (соед. **I**) или «Мирамистина» (соед. **II-III**), обеспечивающих фотоинактивацию патогенов не только на свету, но и в темноте [2, 3].

В настоящей работе посредством абсорбционной и флуоресцентной, а также фотонной корреляционной спектроскопии изучено молекулярное комплексообразование хлориновых ФС **I-III** с молекулами ПАВ в составе мицелл, характер локализации пигмента в них, а также условия агрегации потенциальных препаратов для АФДТ в водно-спиртовых средах.

[1] D.V. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, O.V. Shukhto, D.V. Batov, N.V. Kukushkina *J. Mol. Liq.* 2019. V. 283. P. 532-536.

[2] A.V. Kustov, T.V. Kustova, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, D.V. Berezin // *Dyes Pigm.* 2020. V. 173. 107948.

[3] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, I.S. Khudyaeva, D.V. Berezin // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 115. P. 302-306.

Выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-03-00153.

СЭНДВИЧЕВЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЕВРОПИЯ(III) С РАСШИРЕННОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ

А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, E-mail: al.yagodin@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; 119991 Москва, Ленинский пр., 31, E-mail: yulia@igic.ras.ru

Введение в молекулы фталоцианинов принципиально различных по электронным свойствам изоиндольных групп, таких как фтало- и нафталонитрильные фрагменты, позволяет управлять их фотофизическими характеристиками за счет поэтапного расширения ароматической системы [1], однако примеры синтеза сэндвичевых комплексов на основе несимметричных бензоаннелированных фталоцианинов не описаны.

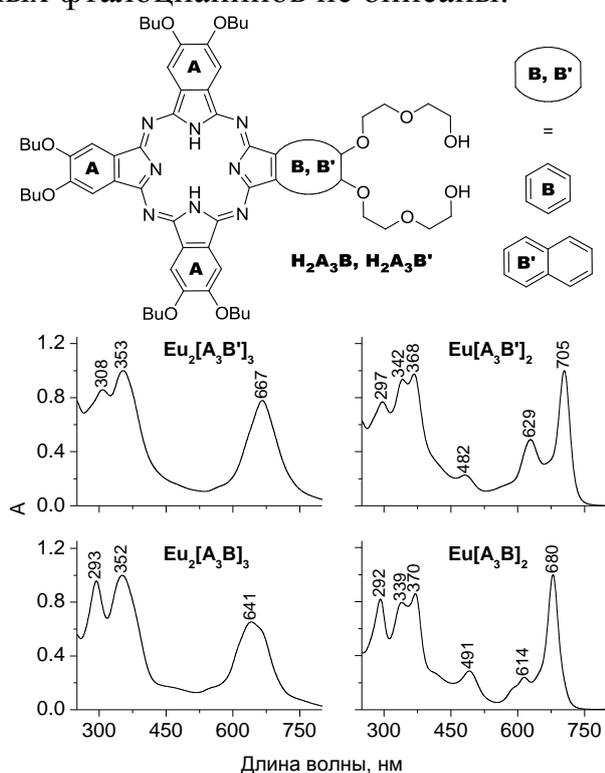


Рис. 1. Структура лигандов H_2A_3B и H_2A_3B' , а также сравнение спектров поглощения сэндвичевых комплексов на их основе в хлороформе.

В данной работе, на основе лиганда H_2A_3B' , включающего нафталонитрильный фрагмент B' были получены сэндвичевые двух- $Eu[(A_3B')]_2$ и трехпалубные $Eu_2[(A_3B')]_3$ комплексы европия. Выделенные индивидуальные комплексы были охарактеризованы при помощи ¹H-ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрии и электронной спектроскопии поглощения. В ЭСП бензоаннелированных комплексов наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы по сравнению со спектрами ранее изученных фталоцианинатов $Eu[A_3B]_2$ и $Eu_2[A_3B]_3$, вызванный расширением ароматической системы комплексов [2]. Наличие в полученных соединениях якорных фрагментов диэтиленгликоля позволит в дальнейшем получать на их основе гибридные материалы для нелинейной оптики по аналогии с описанными ранее [2].

2. A. V. Yagodin et al. *Dye Pigment.*, **2020**, 181, 108564.
3. A. V. Yagodin et al. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 2820–2830.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-73-00332).

β -МАЛЕИМИДЗАМЕЩЕННЫЕ мезо-АРИЛПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ, ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СВОЙСТВА

Алпатова В.М.^{1,2}, Зайцев А.В.¹, Петрова А.С.³, Брагина Н.А.², Штиль А.А.⁴,
Ольшевская В.А.¹

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, улица Вавилова, 28; E-mail: vika.alpatova@gmail.com*

²*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

³*Университет РУДН, Москва, улица Миклухо-Маклая, 6*

⁴*Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва, Москва, Каширское шоссе, 24*

Порфирины и родственные соединения в силу своих уникальных свойств представляют большой практический интерес, в частности в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии (ФДТ) рака и других заболеваний.

Нами получена серия новых β -малеимидзамещенных мезо-арилпорфиринов при конденсации β -аминогруппы с малеиновым ангидридом и последующей термической циклизацией полученных моноамидов малеиновой кислоты в уксусном ангидриде. В качестве мезо-арилпорфиринов были использованы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, 5,10,15,20-тетраakis(пентафторфенил)порфирин и 5,10,15,20-тетраakis[4-(трифторметил)фенил]порфирин. Реакционная способность полученных малеимидпорфиринов по отношению к S-нуклеофилами была исследована на примере 1-меркапто-*o*-карборана, 9-меркапто-*m*-карборана и метилового эфира L-цистеина, в результате были получены соответствующие тиосукцинимидзамещенные порфирины с количественными выходами.

Темновая и фототоксичность полученных соединений была исследована на клетках линии аденокарциномы толстой кишки НСТ116. Из серии исследуемых малеимид- и карборанилтиосукцинимидзамещенных порфиринов и их металлокомплексов Cu (II), Zn (II) наиболее перспективным оказался 2-{3-[(*o*-карборан-1'-ил)тио]пирролидин-2,5-дион-1-ил}-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, который при низких микромолярных концентрациях вызывал быстрое (в течение нескольких минут) образование супероксид-анион радикалов и гибель клеток по некротическому механизму.

Таким образом, малеимид- и сукцинимидзамещенные порфирины представляют собой перспективные соединения для дальнейшего исследования их биологического потенциала.

СИНТЕЗ И САМОСБОРКА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ, АМИННЫЕ И ГИДРАЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ¹

А.А. Вавилова, И.Э. Шиабиев, П.Л. Падня, И.И. Стойков

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18; E-mail: anelia_86@mail.ru*

Конструирование наночастиц и наноматериалов с заданными свойствами привлекает особое внимание исследователей. Такие системы могут быть сформированы нековалентной самосборкой молекулярных строительных блоков, которые характеризуются строго определенными размерами, формами и их способностью к множественному распознаванию. Тиакаликс[4]арены широко используются в качестве строительных блоков для дизайна супрамолекулярных архитектур, так как они обладают уникальной трехмерной структурой, а также возможностью разнообразной функционализации макроциклической платформы. В связи с этим актуальным представляется разработка подходов к синтезу производных тиакаликс[4]арена, содержащих полифункциональные фрагменты, и изучение их агрегационных свойств, что в перспективе может привести к получению бионаноматериалов на их основе для создания средств адресной доставки лекарств и систем для диагностики и лечения различных заболеваний.

Путем последовательной функционализации макроциклической платформы были синтезированы тетразамещенные по нижнему ободу производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие амидные, аминные и гидразидные фрагменты, в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Структура полученных соединений охарактеризована с помощью одномерной и двумерной ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии, а состав подтверждён данными элементного анализа. Методами динамического светорассеяния и УФ спектроскопии изучена самосборка синтезированных макроциклов в растворе и на поверхности раздела. Синтезированные тиакаликс[4]арены продемонстрировали способность образовывать ассоциаты с катионом серебра нанометрового размера.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20148) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-1279.2020.3).

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕМЕНТОВ ДИЗАЙНА НОВЫХ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

А.С. Горшкова¹, Д.В. Голубев¹, В.Д. Румянцева¹, В.В. Фомичев¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: asgorsh@mail.ru

Целью работы явился поиск планарных комплексов с сильно поляризованной апиксной связью металл-лиганд – перспективных элементов дизайна новых материалов электронной техники. Предполагалось, что интеркаляция макромолекул, обладающих существенным дипольным моментом, в пленочную полимерную матрицу при полимеризации в постоянном электрическом поле позволит сформировать материал с постоянной разностью потенциалов на ее поверхности, а большой размер макромолекулы сделает невозможным произвольную смену ориентации диполя.

В качестве объектов исследования выбраны соединения Bi(III)I , TiO и VO . В качестве лигандов предложены и синтезированы этиопорфирин II (ЭП II), ДМЭ протопорфирин IX и три производных ТФП [1–2]. Полученные металлокомплексы охарактеризованы методами масс-спектрометрии, электронной, ИК и ^1H ЯМР спектроскопии, ВЭЖХ. В рамках теоретического исследования выполнены квантово-химические расчеты оптимизации геометрии комплексов, расчет их колебательных спектров, дипольных моментов, а также распределение зарядовой и спиновой плотности, анализ заселенностей по Малликену. При рассмотрении систем в целом и на основе имеющихся результатов наиболее полярным оказался комплекс BiI ЭП II (дипольные моменты TiO ЭП II – 2.94 D, VO ЭП II – 2.32 D, BiI ЭП II – 6.47 D).

На образцах полученных полимерных пленок на основе ПВА с интеркалированными в постоянном электрическом поле комплексами порфиринов изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь (в области температур 100–450 К и диапазоне частот 25–106 Гц), а также температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации. Анализ полученных данных выявил наличие ярко выраженного электретного эффекта.

Таким образом, предложенный подход, основанный на интеркаляции в полимер макромолекул с существенным дипольным моментом, открывает перспективы создания нового семейства электретных материалов.

Литература

1. Голубев Д.В., Румянцева В.Д., Фомичев В.В. О термической устойчивости комплекса висмут (III) йод этиопорфирин II // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 1. С. 26–30.
2. Ageeva T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S. and et al. Synthesis and spectroscopic studies of bismuth (III) iodide porphyrins // *Macroheterocycles*. 2018. Vol. 11. No 2. P. 155–161.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00244).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И КОМПЬЮТЕРНАЯ ОЦЕНКА БАРЬЕРА ВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МОНОПИРИДИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 10,15,20-ТРИ-(4-КАРБМЕТОКСИФЕНИЛ)-5-(4-ПИРИДИЛ) ПОРФИРИНА С ПАЛЛАДИЕМ В ТОЛУОЛЕ¹

О.А. Дмитриева¹, Ю.Б. Иванова¹, М.О. Койфман², Н.Ж. Мамардашвили¹

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Академическая улица, 1; E-mail: dmitrieva.o.a@yandex.ru*

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

Конъюгированные олигомеры на основе порфиринов с расширенным π -сопряжением представляют большой интерес как в качестве ингредиентов в молекулярных электронных и оптических материалах так и в качестве молекулярных проволок для создания наноразмерных электронных устройств. Свойства этих олигомеров сильно зависят от конформации молекулы, поскольку любой поворот в π -системе может резко уменьшить электронную связь через мостик. Конформационная гетерогенность может ослабить способность конъюгированной молекулы переносить заряд или электронное возбуждение.

В связи с этим цель настоящей работы являлось определение барьера вращения комплексов 10,15,20-три-(4-карбметоксифенил)-5-(4-пиридиил)порфирина с палладием в толуоле с помощью электронных спектров поглощения в интервале температур 283 ÷ 363 К. Квантово-химические расчеты выполненные методом теории функционала плотности в зависимости от времени (TD-DFT) использовались для прогнозирования зависимости спектра поглощения от угла кручения порфиринов относительно друг друга, в том числе и для расчета тонкой вибронной структуры $S_0 \rightarrow S_1$ спектров поглощения. Наши экспериментальные результаты позволили определить конформационную динамику этой системы, а TD-DFT результаты дают представление о природе связи в супрамолекулярных комплексах исследованного монопиридил-замещенного порфирина с палладием состава 2:1.

1. A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djuradoa and R. Demadrillea, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2577–2632

2. R. L. Carroll and C. B. Gorman, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 4378–4400

* Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект №19-03-00078 А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ Zn- ТЕТРАКИС[5,6-БИС(4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ) ПИРАЗИНО] ПОРФИРАЗИНА В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДМСО/ВОДА¹

О.А. Дмитриева, Б.Б. Иванова, Н.Ж. Мамардашвили

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Академическая улица, 1; E-mail: dmitrievao.a@yandex.ru*

Фталоцианины и порфиразины нашли широкое применение в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии раковых заболеваний (ФДТ). В то же время, в водных растворах эти соединения имеют высокую тенденцию к агрегации [1], что существенно ограничивает их практическое применение. Целью настоящей работы являлось установление влияния растворителя на фотофизические свойства Zn-тетраakis[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразина (ZnPc), наблюдаемого в бинарной смеси диметилсульфоксид/вода в широком интервале соотношения концентраций растворителей. Использовались различные методы исследования: 1) абсорбционная спектроскопия для мониторинга изменений ультрафиолетового и видимых спектров поглощения; 2) лазерно-индуцированная флуоресцентная спектроскопия для оценки интенсивности и квантового выхода флуоресценции; 3) квантово-химические методы для расчета электронных спектров поглощения методом теории функционала плотности с использованием пакет программ GAMESS v.12. Результаты исследования показали, что ZnPc демонстрирует сложную зависимость от процентного содержания воды в смеси. Установлено, что при содержании воды в смеси до 30% ZnPc находится в мономерной форме. При более высоком процентном содержании воды наблюдается H-агрегация фталоцианина. В докладе также обсуждаются результаты оптимизации геометрии и расчета спектров поглощения мономерного фталоцианина и его H-агрегатов в зависимости от концентрации воды в бинарной смеси ДМСО-вода.

1. W. Lee, S.B. Yuk, J. Choi, D.H. Jung, S.-H. Choi, J. Park and J.P. Kim, *Dyes Pigments*, 2010, 92, 942–948.

* Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-20079.

АНТИ-ВПГ-1 АКТИВНОСТЬ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ¹

И.О. Савельева¹, К.А. Жданова¹, Н.А. Брагина¹, А.Ф. Миронов¹, А.А. Бабаянц²,
И.С. Фролова², Н.И. Филиппова², О.Н. Щегловитова²

¹МИРЭА - Российский технологический университет

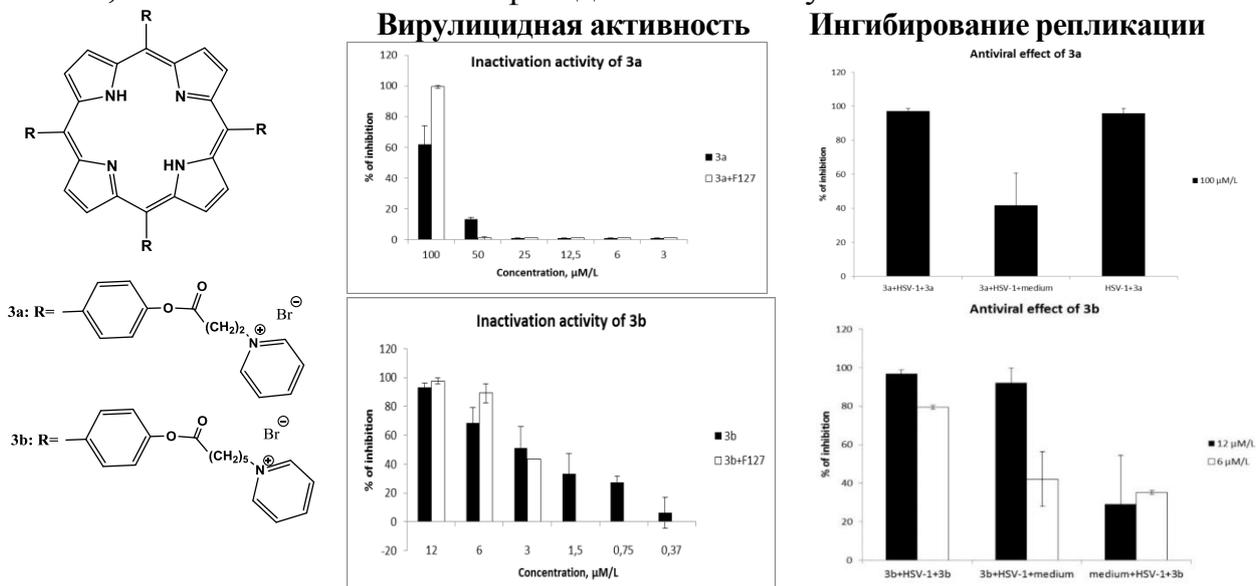
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: zhdanova_k@mirea.ru

²ФНИЦ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи,

Москва ул. Гамалеи, д. 18, +7(499) 193-30-01

В настоящее время распространённость вирусов простого герпеса во всем мире колеблется между 65-90%. Существующие противогерпетических препараты не избавляют пациентов от рецидивирующего характера течения болезни, а результатом их длительного приёма может стать возникновение резистентных штаммов вируса. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых антигерпетических препаратов.

В данной работе проводилось исследование антивирусной активности амфифильных катионных мезо-арилпорфиринов, содержащих пиридиниевые остатки, в отношении ВПГ-1 в нефотодинамических условиях.



Соединения **3a**, **3b** проявили как вирулицидное действие, так и влияли на этапы репродукции ВПГ-1. Отмечается зависимость между структурой полученных соединений и их анти-ВПГ-1 активностью. Так, **3a** оказался малотоксичным и проявлял антивирусное действие только при высокой концентрации, а увеличение числа метиленовых спейсеров **3b** привело к увеличению токсичности препарата, однако он проявлял антивирусное действие при более низких концентрациях и в более широком диапазоне концентраций. При этом IC_{50} , $\mu\text{M/L}$ для **3b** был ниже в более, чем 10 раз CC_{50} , $\mu\text{M/L}$, что указывает на перспективность этого вещества для дальнейших исследований.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70218).

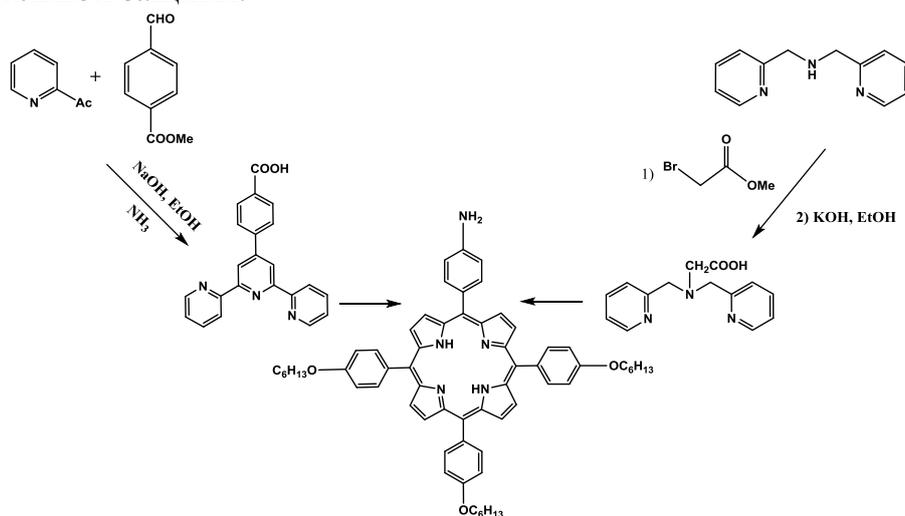
СИНТЕЗ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ¹

К.А. Жданова, А.В. Иванцова, Ф.Ю. Вяльба, А.В. Ежов, Н.А. Брагина,
А.Ф. Миронов

¹МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: zhdanova_k@mirea.ru

Работа посвящена синтезу мезо-арилпорфиринов, имеющих хелатообразующие фрагменты в своей структуре для включения ионов металлов. Подобные соединения являются многофункциональными терапевтическими агентами для целей флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний.

В качестве хелатирующих лигандов были использованы производные бис-2-пиколиламина (БПА) и 4'-(4-метилфенил)-2,2':6'2''-терпиридина (ТРу). Для их модификации использовали ряд подходов. В случае БПА использовали реакцию алкилирования метиловыми эфирами ω-бромзамещенных кислот с последующим снятием метильной защиты.



Производные ТРу получали конденсацией 2-ацетилпиридина с 4-карбметоксибензальдегидов в щелочной среде. Причем в данных условиях происходит удаление метильной защитной группы. Полученные соединения были охарактеризованы методами УФ-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии. Полученные производные БПА и ТРу использовали для создания конъюгатов с мезо-арилпорфиринами.

В дальнейшем планируется исследовать комплексообразующие способности полученных соединений в реакциях с среднего (Pd(II), Zn(II)) и большого радиусов (Gd(III)) и провести биологические испытания.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70218).

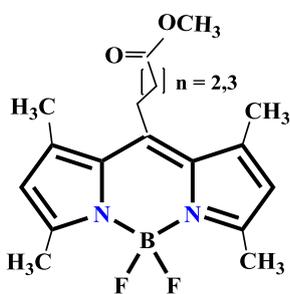
МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИПИРРОМЕТЕНАТЫ БОРА(III) КАК НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ ДЛЯ БИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, Е.Н. Нуранеева

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

Российской академии наук, г. Иваново, Россия, gbg@isc-ras.ru

В настоящее время среди известных люминофоров наибольшую популярность у биохимиков и медиков приобретает семейство борфторидных комплексов дипиррометенов. Низкомолекулярные малополярные BODIPY люминофоры способны легко проникать через липидные слои мембран клеток, связываться с гидрофобными фрагментами протеинов. Поэтому в настоящее время особенно активно развиваются исследования по использованию BODIPY красителей для маркировки индивидуальных биомолекул и окрашивания клеточных органелл.



[BF₂L]

Нами синтезированы новые 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипиррометенаты бора(III) ([BF₂L]), замещенные в мезо-позиции дипиррометенового остова сложноэфирной группой - (CH₂)_nCOOCH₃ с n = 2 или 3, изучены их спектрально-люминесцентные свойства и фотостабильность в различных по природе органических средах, проведены первые биохимические исследования по использованию люминофоров в качестве флуоресцентных биомаркеров. Синтезированные BODIPY характеризуются двухполосным спектром поглощения с наиболее интенсивной ($\epsilon = \sim 1 \cdot 10^5$ л/моль·см)

длинноволновой полосой в диапазоне 496–503 нм. Люминофоры испускают в сине-зеленой области (509–520 нм) спектра. Квантовый выход флуоресценции (ϕ_f) [BF₂L] максимален (~100%) в неполярных и ароматических средах (циклогексан, толуол), немного снижается (до ~80–97%) в хлороформе и спиртах. Заметное тушение (до ~75%) флуоресценции [BF₂L] наблюдалось в высоко полярных электронодонорных ДМФА и ДМСО. Увеличение квантового выхода [BF₂L] в последовательности спиртов: этанол, бутанол-1, октанол-1 обусловлено уменьшением подвижности мезо-заместителя с ростом вязкости среды. Анализ фотодеструкции под УФ-облучением показал, что фотостабильность [BF₂L] люминофоров в ~2–3 раза выше в сравнении с мезо-незамещенным аналогом, что может быть вызвано электронным и стерическим эффектами мезо-(CH₂)_nCOOCH₃ заместителя.

Биологические исследования показали, что флуорофоры эффективно проникают в клеточные мембраны и могут быть рекомендованы в качестве маркеров для дифференциального окрашивания органелл G(+) и G(-) бактерий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-63-47026.

ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Нуранеева Е.Н.^{1,2}, Гусева Г.Б.², Антипа Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

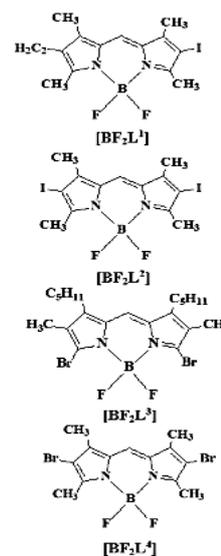
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
vkh-90@bk.ru

Новый перспективный класс фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии (АФДТ) разработан на основе галогензамещенных бора(III) дипиррометанов (BODIPY), способных к эффективной фосфоресценции, генерации синглетного кислорода и наделенных высокой фотостабильностью. В связи с этим влияние особенностей молекулярного строения и свойств среды на физико-химические характеристики галоген-BODIPY требует систематического изучения. Целью работы стали: синтез, сравнительный анализ влияния структурных факторов и свойств среды на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства серии иод- и бромзамещенных $[BF_2L^{1-4}]$.

В работе, наряду с методиками синтеза, представлены результаты анализа спектральных характеристик $[BF_2L^{1-4}]$ в широком ряду индивидуальных органических растворителей различной полярности. Установлено, что галогенирование не влияет на тип электронного спектра поглощения и испускания, незначительно смещая их в красную область в сравнении с алкилзамещенными BODIPY аналогами. Введение «тяжелых» атомов иода и брома в 4- или 5-позиции дипиррометенового лиганда наряду с уменьшением квантового выхода флуоресценции вызывает разгорание фосфоресценции $[BF_2L^{1-4}]$. Максимумы полос в спектрах фосфоресценции хелатов $[BF_2L^{1-4}]$ лежат в диапазоне 788–802 нм (при 77К). Величина квантового выхода фосфоресценции (ϕ^{ph}) увеличивается в 30 раз при переходе от β -дибромзамещенного хелата $[BF_2L^4]$ к α -дибромзамещенному $[BF_2L^3]$ аналогу и составляет 0.006 и 0.18 соответственно. Введение одного или двух атомов иода в β -позиции пиррольных колец $[BF_2L^1]$ и $[BF_2L^2]$ дает квантовый выход фосфоресценции, равный 0.52 и 0.6 соответственно, т.е. до 100 раз больше в сравнении с дибромзамещенными аналогами $[BF_2L^3]$ и $[BF_2L^4]$. При этом увеличение степени галогенирования приводит к лишь небольшому (в ~ 1.15 раз) увеличению ϕ^{ph} при переходе от $[BF_2L^1]$ к $[BF_2L^2]$ люминофору.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива».

Авторы выражают благодарность за помощь в исследовании процессов фосфоресценции коллегам из ТГУ.



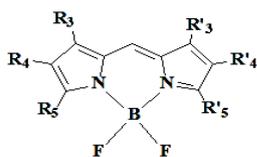
ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА «ТЯЖЕЛОГО» АТОМА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛКИЛ- И ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ВОДИРУ КРАСИТЕЛЕЙ

Нуранеева Е.Н.^{1,2}, Гусева Г.Б.², Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
vbk-90@bk.ru

Актуальной задачей фотоники дипиррометеновых красителей является изучение эффекта «тяжелых» атомов галогенов, введение которых в молекулярную структуру хромофора является известным способом усиления фосфоресценции при снижении квантового выхода флуоресценции.



$[BF_2L^1] - [BF_2L^3]$
 $L^1: R_3=R'_3 = R_5=R'_5 = CH_3, R_4=R'_4 = H;$
 $L^2: R_3=R'_3 = R_5=R'_5 = CH_3, R_4 = C_2H_5, R'_4 = I;$
 $L^3: R_3=R'_3 = R_5=R'_5 = CH_3, R_4 = R'_4 = I;$

Влияние особенностей молекулярного строения и свойств среды на физико-химические свойства галогензамещенных ВОДИРУ требует систематического изучения. В связи с этим, целью работы стали синтез, сравнительный анализ

спектрально-люминесцентных свойств и фотостабильности алкил- и иодзамещенных бор(III) дипиррометенатов $[BF_2L^{1-3}]$ в зависимости от структурных факторов и свойств среды.

Установлено, что хелаты $[BF_2L^{1-3}]$ являются сильными хромофорами ($\epsilon \sim 30\,000 - 95\,000$ л/моль·см, $\lambda_{abs} = 527 - 544$ нм). Введение атомов иода в β -позиции дипиррометенового остова дает значительный (до 35 нм) длинноволновый сдвиг спектра $[BF_2L^2]$ и $[BF_2L^3]$ в сравнении с алкилзамещенным аналогом $[BF_2L^1]$. Сольватохромный эффект для $[BF_2L^{1-3}]$ невелик и проявляется в небольшом батохромном сдвиге на 1–2 нм максимумов интенсивных полос поглощения ЭСП хелатов в ароматических растворителях (бензол, толуол) и более заметном синем сдвиге до 8 нм в полярных средах ($CHCl_3$, 1-PrOH и ДМФА) по сравнению с циклогексаном. Иодирование, наряду с понижением квантового выхода флуоресценции вызывает разгорание фосфоресценции ВОДИРУ по механизму «тяжелого» атома.

Оценка фотостабильности люминофоров проведена в растворах $\eta-C_6H_{12}$ и C_6H_6 при УФ облучении. Установлено, что увеличение степени галогенирования проявляется в понижении периода полураспада $\tau_{1/2}$ от 46 до 38 часов и от 20 до 16 часов в растворах $\eta-C_6H_{12}$ и C_6H_6 , соответственно, в последовательности соединений $[BF_2L^1] > [BF_2L^2] > [BF_2L^3]$. Фотодеструкция иодзамещенных хелатов $[BF_2L^2]$ и $[BF_2L^3]$ в растворах при УФ облучении включает начальные стадии дегалогенирования и имеет природу фотосенсибилизированного процесса, эффективность которого зависит от особенностей молекулярного строения люминофоров и свойств среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива».

РАЗРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛЕНДИФЕНИЛДИАМИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

Р.Р. Дашкин, П.А. Флегонтов, Е.В. Сокрута

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская площадь, 9; E-mail: rdashkin@muctr.ru, flegant@engchem.ru,
evg.s@engchem.ru*

Основными способами количественного определения метилендифенилдиамина (МДА) и его порфириновых аналогов являются жидкостная и газовая хроматографии. В данном конкретном случае выбор между жидкостной и газовой хроматографиями не принципиален. Тем не менее газовая хроматография является более эргономичным методом, поэтому в дальнейшем определение условий проводили именно для данного метода.

Так как в структуре МДА присутствуют как гидрофобные фрагменты (два бензольных кольца), так и полярные группы (две аминогруппы), то апробацию аналитической методики проводили на неполярной колонке ZB-1 30 м x 0,25 мм x 0,1 мкм. Учитывая, что температура кипения МДА составляет 398°C, то использовали следующий температурный градиент газового хроматографа: от 100°C, нагрев 10°C/мин до 280°C, нагрев 2,5°C/мин до 300°C, изотерма 15 мин. Такой температурный диапазон позволил определить и анилин с температурой кипения 184°C и высокотемпературный МДА.

Ввиду высокой температуры кипения определяемых соединений (например, температура кипения МДА 398°C) определение более высокомолекулярных соединений, например N-(4-аминобензил)-4-((фениламино)метил)анилина, методом газовой хроматографии очень плохо реализуется. Для этих целей гораздо удобнее использовать жидкостную хроматографию.

В описанных выше условиях 2,4-МДА имеет время удерживания 17,2 минут, а циклогексиламин - 2,94 минуты. То есть разработанная аналитическая методика, основанная на газо-жидкостном методе с пламенно-ионизационным детектором, позволяет качественно и количественно определять анилин, 4,4'-МДА и 2,4'-МДА. Коэффициент асимметрии для определяемых компонентов находился в диапазоне от 0,96 до 1,04, помимо этого воспроизводимость по площади пиков для всех компонентов не превышала 2%, а эффективность хроматографической системы, рассчитанная по пику 4,4'-МДА была больше 10000. Чувствительность настоящей методики по анилину составила 50 мкг/г, то есть возможно определять анилин в концентрации 1% в навеске 5 мг образца.

¹ Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы No 075-15-2019-1856 от 03.12.19 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0315)

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ¹

Н.В. Борносуз¹, И.С. Сиротин¹, И.Ю. Горбунова¹

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл., 9; E-mail: bornosuz@mustr.ru*

Современная промышленность требует разнообразных эпоксидно-аминных связующих. В областях с высокими требованиями обычно используются эпоксидно-аминные системы, отверждаемые при высоких температурах. Существенной проблемой немодифицированных эпоксидных связующих является низкая вязкость, недостаточная прочность, жесткость, термостойкость и высокая горючесть.

Основная особенность, представляющая интерес для циклофосфазенов как модификаторов связующего, заключается в их отличительных термических свойствах, таких как безгалогеновая огнестойкость и самозатухающие свойства.

Еще один многообещающий класс модификаторов в классе циклофосфазенов - полифункциональные эпоксифосфазены. Они являются эффективными антипиренами, которые не только не снижают механические свойства и термостойкость эпоксидных связующих, но и улучшают их за счет образования специальной трехмерной полимерной сетки, в узлах которой располагаются фосфазеновые циклы.

Чтобы новый материал стал востребованным на рынке, он должен обладать не только высокими эксплуатационными качествами, но, прежде всего, быть технологичным. К основным технологическим характеристикам относятся параметры вязкости при отверждении, которые и были изучены в данной работе.

Авторами был подтвержден гетерогенный процесс структурирования модифицированных эпоксифосфазеном эпоксидных связующих на стадии формирования микрогеля. Изменение характера структурообразования приближении соответствует характерному времени начала трехмерного сшивания композиции, рассчитанному по уравнению Малкина-Куличихина.

Введение в систему эпоксидно-фосфазена изменяет динамику процесса отверждения. Эпоксифосфазен ускоряет все стадии структурирования, сокращает время гелеобразования и продолжительность всех стадий отверждения. Значения константы увеличения вязкости и энергии активации от концентрации модификатора достигают постоянного значения при 20% содержании модификатора, а при увеличении его количества до 30% практически не изменяются.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы № 05.604.21.0231.

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ¹

Ивахненко А.А.^{1,2}, Красносельская Е.Н.¹, Арсланов В.В.², Райтман О.А.^{1,2}

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

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Фотохромные материалы – соединения, изменяющие окраску под действием света. Такие материалы нашли применение в повседневной жизни и могут быть использованы для создания элементов оптической памяти, фотохромных стекол, линз, меток, пигментов, ниток, лаков, сенсоров, молекулярных переключателей и т.д. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спирооксазины. В аспекте практического применения таких фотохромов необходимо обеспечить закрепление молекул на поверхности с сохранением их свойств. Одним из перспективных методов получения подобных систем на наноуровне является метод Ленгмюра-Блоджетт. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических и фотофизических свойств ряда дифильных спиронафтоксазинов (СНО) в растворах, монослоях Ленгмюра и ультратонких пленках на твердых подложках. С помощью спектральных методов анализа и метода монослоев Ленгмюра проведены сравнительные исследования фотохромизма, флуоресценции и комплексообразования данных спиронафтоксазинов в органических растворителях и на границе раздела фаз. Выявлены кинетические закономерности фотохимической реакции этих соединения под действием УФ-облучения и при темновой релаксации. Обнаружены селективность взаимодействия и высокая чувствительность отклика спиронафтоксазинов на присутствие катионов меди, ртути, алюминия и свинца. Показана возможность управления комплексообразованием фотохромов с помощью внешних воздействий. Впервые сформированы и исследованы монослои дифильных спиронафтоксазинов на поверхности воды, а также осуществлен перенос мономолекулярных пленок этих соединений на твердые подложки. Обнаружен фотомеханический эффект в монослоях Ленгмюра из СНО, заключающийся в изменении поверхностного давления в пленке под действием ультрафиолета. Показано, что спиронафтоксазины сохраняют свои фотохромные и хемосенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние, что свидетельствует о принципиальной возможности использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов, наноразмерных переключаемых оптоэлектронных и сенсорных систем.

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

СПИРОПИРАНОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

Ивахненко Д.А.^{1,2}, Коряко Н.Е.^{1,2}, Любимов А.В.³, Арсланов В.В.²,
Райтман О.А.^{1,2}

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

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

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

Фотопереключаемые материалы используются в устройствах хранения и передачи информации, различных компонентах молекулярной электроники, флуоресцентных датчиках, молекулярных машинах и механизмах, фармакологии и т.п. Одним из наиболее перспективных и интенсивно изучаемых классов органических фотохромных соединений являются спиропираны. Однако для практического применения этих соединений необходимо осуществить их закрепление на поверхности с сохранением функциональных характеристик. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, обеспечивающий самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения заданной молекулярной архитектуры, представляется наиболее перспективным. Однако, дифильные фотохромные соединения до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможным нежелательным изменением их физико-химических и фотофизических характеристик, обусловленным введением углеводородной цепи. В связи с этим данная работа посвящена исследованию фотохромных и люминесцентных характеристик дифильного спиропирана SP1 в органических растворителях, монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что спиропиран, модифицированный длинноцепочечным алкильным заместителем, проявляет фотохромные свойства в растворенном состоянии, причем скорость прямой реакции фотоокрашивания на порядок превосходит скорость темновой релаксации. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические характеристики фотохрома. Показана возможность управления люминесцентными свойствами SP1 с помощью световых воздействий. Впервые сформированы и изучены монослои индивидуального спиропирана и его смесей с цетиловым спиртом на водных субфазах. Осуществлен перенос пленок Ленгмюра-Блоджетт SP1 на твердые подложки. Обнаружено, что изучаемое соединение сохраняет свои фотохромные и фотофизические свойства при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние, что свидетельствует о принципиальной возможности создания фотопереключаемых люминесцентных устройств на основе спиропиранов.

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

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ГУАНАЗОЛА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ¹

Т.В. Кустова, Е.А. Рогова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Шереметевский проспект, 7, E-mail: melenchuktv@mail.ru*

Согласно стратегии развития фармацевтической промышленности «Фарма-2030» к интенсивно развиваемым областям фармацевтической химии относятся синтез, изучение физико-химических и биологических свойств новых соединений. Наиболее перспективным объектом для химической модификации, с целью получения новых соединений с заданными свойствами, на наш взгляд является 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазол (гуаназол). Интерес к этому классу соединений объясняется разнообразием областей применения, и, что особенно важно, использованием гуаназола и его производных в медицинской практике, а именно в качестве лекарственных препаратов для лечения онкологических заболеваний. Однако, известные препараты не всегда обладают достаточной эффективностью и необходимой терапевтической широтой, что стимулирует постоянный поиск и исследование новых соединений.

В данной работе создание потенциальных препаратов было основано на комплексном подходе: синтез, физико-химические и биологические исследования новых соединений и их прекурсоров.

На сегодняшний день разработаны новые методы получения комплексов марганца и галлия с лигандами на основе гуаназола и фенилгуаназола. Показана возможность использования нитрата гуаназола в качестве прекурсора в синтезе макроциклов, получены новые макроциклические системы с ионами галлия и марганца. Впервые проведен синтез конъюгата проспидия хлорида и гуаназола с целью получения потенциального противоопухолевого препарата «двойного действия». Состав и строение всех новых соединений подтверждены комплексом физико-химических методов.

Изучено цитотоксичное действие новых соединений на линию опухолевых клеток HeLa и показан потенциал их применения в качестве носителей для цитотоксичных ионов металлов. Теоретически оценена термодинамика переноса вода/липидная фаза для синтезированных соединений. Изучено комплексообразование гуаназола и его металлокомплексов с полимерным носителем. Такое изучение перспективно для получения лекарственных средств пролонгированного действия.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (гранта РНФ, № 18-73-00217).

NOVEL BENZOXAZINE RESINS WITH LOW FLAMMABILITY FOR THE MANUFACTURE OF COMPOSITES BY VACUUM INFUSION OR FROM PREPREG

V. V. Petrakova, I. S. Sirotin, N. V. Bornosuz, I. Y. Gorbunova, V. V. Kireev
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Introduction

Polybenzoxazines are a new type of thermosetting polymers with the great variability of the structures and properties range that have found application in electronics, as well as binders for composite materials, as a replacement for phenol-formaldehyde resins. Interior aerospace materials must have a good integrated parameter flammability-smoke-toxicity (FST) and mechanical properties to achieve a real weight savings. At the same time, processing properties are also important, which allows both the prepreg and vacuum infusion/RTM process. This work summarizes the recent developments of the Mendeleev University of Chemical Technology (Russia) in the field of such benzoxazine-based FST materials. Particular attention among other results of this study should be paid to phosphorus-containing benzoxazine monomers and reactive phosphazene-based flame retardants, which can be used to reduce the flammability of base benzoxazine resins to UL-94 V-0 level.

The obtained composite materials based on benzoxazine resins of various structures have FST properties, which opens up the opportunity of their use as interior materials in aerospace and other vehicles. The scientific value of this work is represented by the synthesis of a number of new benzoxazines, including phosphazene-containing ones, as well as the details of their curing, described in detail on the basis of thermal data, including in the form of compositions with epoxy resins and various catalysts.

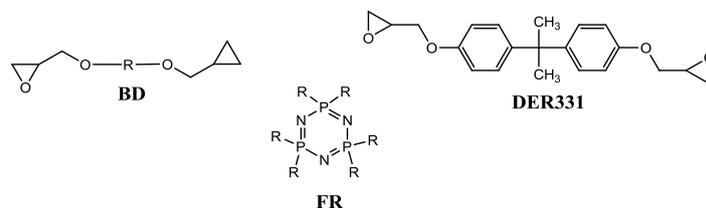


Figure 1. Compounds used for compositions.

It is known that benzoxazines have a relatively high viscosity, therefore, in their pure form, they are not suitable for vacuum infusion. We chose BA-mt (a monomer based on bisphenol A and m-toluidine) as the benzoxazine component, since its softening point is about 80 °C, and polybenzoxazine based on it has $T_g > 200$ °C. We prepared compositions BA-mt with epoxy resins (bisphenol A based DER-331 or aliphatic epoxy resins), as well as phosphazene flame retardant (FR) additive (Figure 1). As can be seen from Table 1, epoxy resins do not lower the glass transition temperature of the final polymer and the flammability class. Phosphazene-containing flame retardant additive FR significantly reduced T_g , but this copolymer is practically non-flammable (UL-94 flammability class V-0). The benzoxazine-epoxy resin system gives high glass transition temperatures, but their flammability class is V-1. The benzoxazine-phosphazene additive system loses in terms of the T_g of the polymer but it is non-flammable.

The ternary system has a sufficiently high glass transition temperature and V-0 flammability class.

Sample	DSC		UL-94
	T _{g onset} , °C	T _g , °C	
BA-a	-	156	V-1
BA-mt	201	217	V-1
BA-mt+DER331	208	217	V-1
BA-mt+BD	202	218	V-1
BA-mt+FR	155	170	V-0
BA-mt+FR+BD	187	201	V-0

Table 1: Comparison of the properties of polybenzoxazines and compositions based on them.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of agreement no. 05.604.21.0231 (unique project identifier RFMEFI60 419X0231).

ФТАЛОЦИАНИНЫ, ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ АМИНОГРУППАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ (А)ФДТ

Бунин Д.А.¹, Мартынов А.Г.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, E-mail: bunin_dm@mail.ru

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

Для фотодинамической терапии актуален поиск эффективных фотосенсибилизаторов, совместимых с терапевтическими мишенями (бактериальными и опухолевыми клетками). Роль таких систем могут играть фталоцианины, функционализированные катионными группами, повышающими их растворимость в водной среде и одновременно сродство к терапевтическим мишеням. В роли катионных групп могут выступать кватернизованные аминогруппы. В связи с этим, нами был предложен синтетический путь получения серии новых аминопроводных фталоцианинов.

Ключевым этапом в синтезе таких фталоцианинов стало получение их предшественников — α - и β -диэтиламинотилфеноксифталонитрилов (Рис. 1) по реакции восстановительного аминирования из соответствующих альдегидов. Далее, темплатной конденсацией на катионе цинка с выходами 54 и 57% получены α - и β -замещенные тетра-(диэтиламинотилфенокси)-фталоцианинаты цинка $Zn[(\alpha\text{-ArO})_4Pc]$ и $Zn[(\beta\text{-ArO})_4Pc]$, охарактеризованные методами ЭСП (Рис. 2), масс-спектрометрии MALDI-TOF и ¹H-ЯМР.

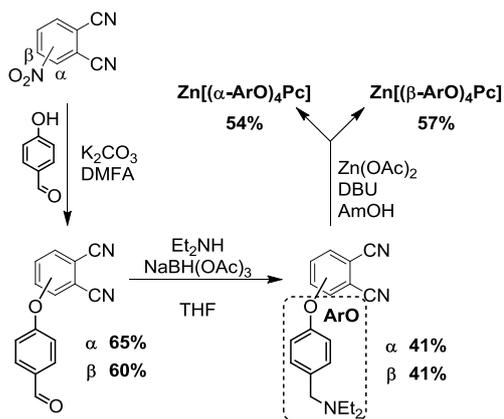


Рис. 1. Синтез аминотилрованных фталонитрилов и фталоцианинов

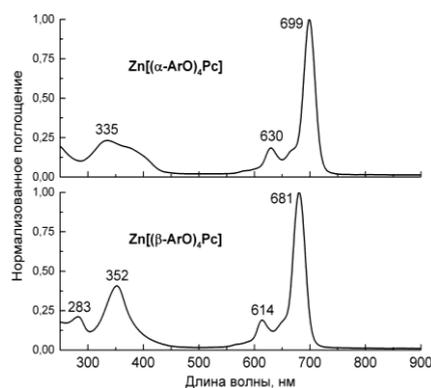


Рис. 2. ЭСП комплексов в $CHCl_3$

Разработанная схема введения аминогруппы во фталонитрил-предшественник может послужить эффективным способом создания катионных центров, опосредованно связанных со фталоцианиновым ядром, что позволит получать водорастворимые фотосенсибилизаторы для антимикробной фотодинамической терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00410.

ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ РАДИКАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ФОСФОРА(V)¹

Коломейчук Ф.М.^{1,2}, Сафонова Е.А.¹, Половкова М.А.¹, Мартынов А.Г.¹, Шокуров А.В.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

¹ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

²ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия E-mail: kolomeychuk@gmail.com

В последние годы стабильные органические радикалы вызывают интерес в различных областях как фундаментальной, так и прикладной химии. Радикалы могут быть легко окислены или восстановлены, что создаёт перспективу их использования в электрохимических системах хранения энергии¹. Одним из способов получения устойчивых радикалов является создание многоэлектронных π -систем для стабилизации радикальной формы путём делокализации электронной плотности².

Нами был разработан метод получения устойчивых радикалов на основе ряда незамещённых, α - и β -замещённых фталоцианинатов фосфора (V) с метокси- и фенокси-группами в аксиальных положениях. Метод заключается в обработке катионной формы комплексов различными основаниями (Et₂NH, iPr₂NEt, KOH). При этом наблюдается изменение спектра поглощения с батохромным сдвигом максимума поглощения (Рис.1). Данная реакция является обратимой,

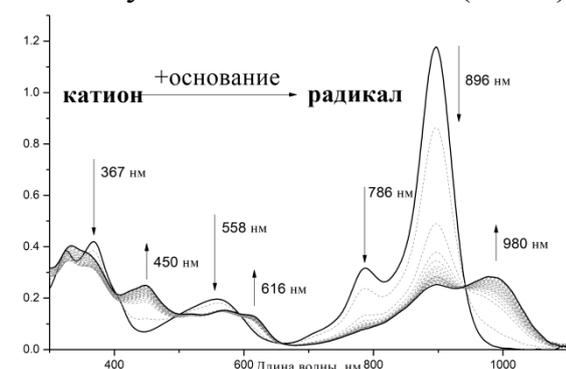
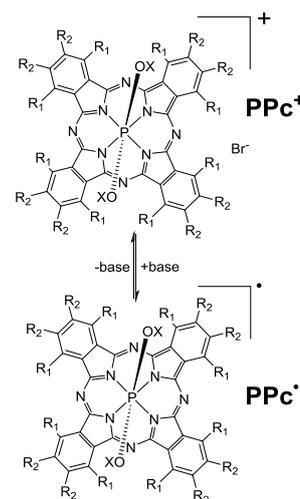


Рис.1. ЭСП превращения PPc⁺ в PPc[•]

восстановления фталоцианинатов фосфора была подтверждена электрохимическими методами, квантово-химическими расчетами, а также методом ЭПР.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70145).

¹ Maruyama, H. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 1324–1328

² Kubo, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14240–14243

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТИМУЛЗАВИСИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЕКСТРАН-ПНИПАМ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ ФОТОСЕНТИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА Е6 И АРИЛПОРФИРИНОВ

В.П. Зорин¹, Т.Е. Зорина¹, И.Е. Кравченко¹, И.В. Коблов¹, Ю. Кузив², Н.В. Куцевол²

¹*Белорусский государственный университет, Беларусь, Минск,
Проспект Независимости 4, E-mail: vpzorin@mail.ru*

²*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Украина, Киев*

Развитие техники фотодинамической терапии связано с проблемой повышения избирательности доставки фотосенсибилизаторов к клеточным и тканевым мишеням. Решение этой задачи возможно путём отбора фотосенсибилизирующих веществ, обладающих повышенным сродством к этим мишеням, либо посредством использования специальных фармакологических систем, которые будут обеспечивать селективность доставки. Один из перспективных подходов в этом направлении - использование стимулзависимых сополимеров, структурные характеристики которых могут быть изменены с помощью воздействия внешних факторов.

Целью нашей работы явилось изучение процессов комплексообразования фотосенсибилизаторов на основе производных хлорина е6 и арилпорфиринов с сополимером декстрана Т70 и поли(N-изопропилакриламида) (Д70-ПНИПАМ), а также процессов выхода фотосенсибилизаторов из состава комплексов и связывания с биологическими структурами.

Анализ спектральных и поляризационных характеристик флуоресценции свидетельствует о том, что при температурах выше 34-35 °С ряд порфиринов образует устойчивые комплексы с полимером: степень поляризации достигает 0.33; наблюдается сдвиг максимума спектра флуоресценции, характерный для неполярного окружения. При охлаждении комплекса фотосенсибилизатора с Д70-ПНИПАМ до температур ниже критической наблюдается значительное изменение спектральных характеристик до свойственных агрегированному фотосенсибилизатору (резко снижается интенсивность флуоресценции, падает степень поляризации). Это свидетельствует о том, что при низких температурах наблюдается быстрая диссоциация молекул фотосенсибилизаторов из комплексов и образование агрегатов. Если такие комплексы находятся в среде, содержащей биологические структуры, то подобный переход сопровождается связыванием mTHPC с биологическими молекулами.

На основании полученных данных, сделан вывод о том, что сополимеры на основе декстран70-поли(N-изопропилакриламида) могут быть перспективными носителями для целей фотодинамической терапии.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №. M19UKRG-002; совместного ГКНТ РБ и МОН Украины, грант № M110-2019.

PHOTOPHYSICAL AND KINETIC PROPERTIES OF PHOTOSENSITIZERS ENCAPSULATED IN LIPID NANOVESICLES

V.P. Zorin¹, T.E. Zorina¹, I.V. Yakavets^{1,2}, L.N. Bolotine²

¹*Laboratory of Biophysics and Biotechnology, Physics Faculty, Belorussian State University, Nezalegnasti av. 4, Minsk, 220030 Belarus E-mail: vpzorin@mail.ru*

²*Centre de Recherche en Automatique de Nancy, Nancy-University, CNRS, Centre Alexis Vautrin, Avenue de Bourgogne, 54511 Vandœuvre-Les-Nancy cedex, France*

Photodynamic therapy is a clinically approved treatment for cancer and non-cancer diseases. This modality is based on application of light-activatable photosensitizing drugs. Among the second-generation photosensitizing pigments is meso-tetrahydroxyphenylchlorin (THPC) that shows a high efficacy in animals models and in clinical studies. Since mTHPC is insoluble in aqueous media, the drug is formulated with conventional (Foslip) or pegylated (Fospeg) nano-sized lipid vesicles. The purpose of this study was to examine structural, photophysical and photochemical properties of mTHPC embedded into DPPC lipid vesicles and estimate the rate of the sensitizer transfer from its lipid based formulations.

Spectral properties of mTHPC in DPPC liposomes with lipid/pigment ratio from 10 to 1000 are similar to those in mTHPC ethanol solution thus indicating a monomeric state of photosensitizer. For liposomes with lipid/pigment ratio less 100 different effects are observed: a) laser fluorometry shows a significant decrease of the quantum yield of the photosensitized generation of singlet oxygen by mTHPC; b) reversible photoinduced quenching is detected for mTHPC fluorescence in liposomes. These effects depend strongly on the molar lipid/mTHPC ratio and are revealed only for high local mTHPC concentration.

Several spectroscopic techniques (based on fluorescence polarization, efficiency of fluorescence energy transfer and photoinduced quenching) were developed to analyze the kinetics of the sensitizer recovery from liposomes in serum solutions. The data obtained with these experimental approaches suggest that mTHPC molecules extremely slow remove from liposomal carriers. Therefore, the process of mTHPC release from lipid vesicles appears to be an important determinant controlling pharmacokinetics of the photosensitizer liposomal formulation. Our recent results show that this factor may play significant role in the application of the mTHPC photosensitizer liposomal formulations and make possible to assume the possibility of sensitizer biodistribution control at the expense of the carrier nature. Since lipid vesicles serve as model-membranes for natural membranes, the assessment of lipid bilayer localization and transfer kinetics of lipophilic drug using liposome formulations may additionally have predictive value for bioavailability and biodistribution and the pharmacokinetics of lipophilic drugs after system administration.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ПО МЕТОДИКЕ DROP-STING TEST

^{1,2} Шапагин А.В., ¹Черевинский А.П., ¹Потеряев А.А., ¹Будылин Н.Ю.

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email shapagin@mail.ru*

²*Московский авиационный институт
г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4*

При разработке современных углеродных композиционных материалов важное влияние на физико-механические свойства углекомпозиции оказывают адгезионные характеристики на границе волокно-связующее. Истинную информацию о взаимодействиях на межфазной границе без учета масштабных и технологических факторов позволяют получить микромеханические методики, где в качестве объекта используется моноволокно в отвержденной матрице. В случае армирования систем углеродными волокнами (УВ) размеры филамента, а, следовательно, и абсолютная величина когезионной прочности предельно малы, что ограничивает использование разработанных ранее микромеханических методик (microbond, pull-out test, fragmentation test, методика трех волокон). Нами были разработаны и запатентованы микромеханическая методика Drop-Sting test и оборудование, позволяющее создавать объекты исследования с погружением моноволокна в связующее на заданную глубину с целью обеспечения адгезионного разрушения модели элементарной ячейки композиционного материала.

На модельной системе УВ (Toho Tenax HTS-F13-12K, Япония) эпоксидное связующее (ЭД-20, Россия) и отвердитель (диэтилентриамин, Россия) апробирована методика Drop-Sting test. Адгезионные исследования проводили на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия) при вытягивании волокна из матрицы со скоростью 1 мм/мин.

Получены деформационно-прочностные зависимости при приложении растягивающей нагрузки к исследуемой системе. Установлено, что механизм разрушения системы УВ – эпоксидное связующее адгезионный. Показано, что мениск на волокне после разрушения адгезионного контакта идентифицируется на деформационно-прочностной кривой. Зафиксировано мгновенное удаление волокна после разрушения адгезионного контакта. Установлено среднее взвешенное значение адгезионной прочности в системе УВ – эпоксидное связующее 51 МПа с коэффициентом вариации 12%. Показано, что с ростом площади адгезионного контакта значения адгезионной прочности на межфазной границе волокно-связующее снижаются.

Таким образом, исследована адгезионная прочность на межфазной границе в системе УВ – эпоксидное связующее и подтверждена возможность использования разработанной микромеханической методики Drop-Sting test для исследования реактопластичных систем, армированных сверхтонкими волокнами (толщина менее 10 мкм) с низкой когезионной прочностью.

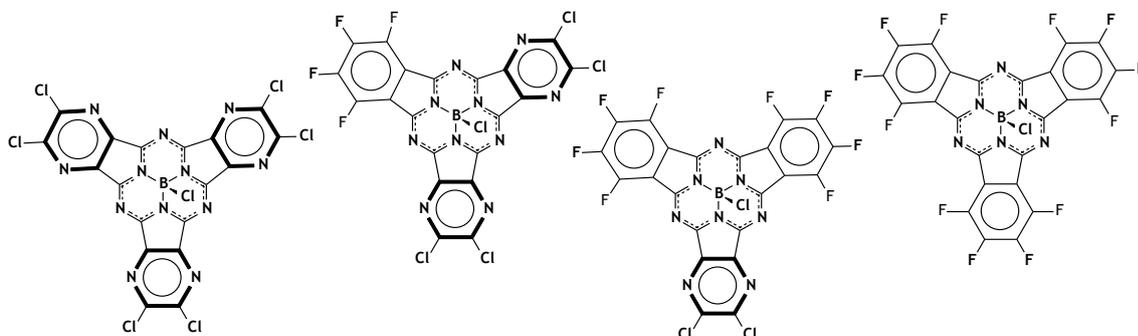
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНА КАК НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АКЦЕПТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ковкова У.П., Скворцов И.А., Стужин П.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский проспект, 7; E-mail: rector@isuct.ru*

Поиск оптимальной комбинации донор/акцептор является наиболее важной задачей для конструирования фотовольтаических ячеек с максимально эффективным преобразованием солнечной энергии. Наиболее популярными акцепторами являются фуллерен и его аналоги, которые имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их использование [1]. В связи с этим, получение и изучение акцепторов нефуллеренового типа является актуальной темой. На данный момент в качестве таких акцепторов исследуются пергалогенированные субфталоцианины (додека- и гекса-галогенированные как симметричного, так и несимметричного строения [2]).



При соконденсации тетрафторфталодинитрила и 5,6-дихлорпиразин-2,3-дикарбонитрила в присутствии хлорида бора в *p*-ксилоле, нами была получена серия пергалогенированных субпорфиразинов, содержащих дихлорпиразиновые и тетрафторбензольные фрагменты. Таким образом мы одновременно сочетаем в макроцикле два фактора, усиливающих акцепторные свойства макроцикла - электроотрицательность галогена и электроно-дефицитный характер пиразиновых колец. Строение полученных макроциклов было охарактеризовано с помощью LDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии (^{11}B , ^{13}C , ^{19}F). Изучены спектрально-люминесцентные характеристики и особенности электронного строения.

Список литературы

1. Chunhui Duan et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 148–152
2. Sullivan P. et. al. *J Phys Chem C.* 2014; 118:14813–14823.

* Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №17-13-01522)

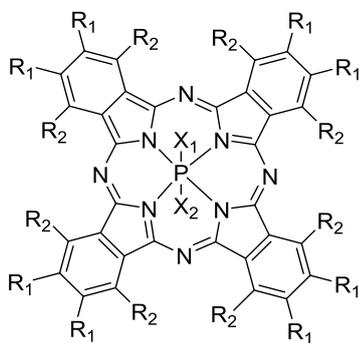
ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ФОСФОРА(V) КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ¹

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

¹ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: safevgal@mail.ru

²ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Актуальным направлением в химии фталоцианинов является создание соединений с поглощением в ближней ИК-области. Ранее было показано, что введение элементов V группы, в частности фосфора (V) в полость фталоцианина приводит к значительному сдвигу поглощения в красную и ближнюю ИК-области спектра¹.



- 1 R₁=R₂=H, X₁=X₂=OMe
- 2 R₁=OBu, R₂=H, X₁=X₂=OMe
- 3 R₁=H, R₂=OBu, X₁=X₂=OMe
- 4 R₁=OBu, R₂=H, X₁=X₂=OPh
- 5 R₁=OBu, R₂=H, X₁=O, X₂=OH

В данной работе были получены и систематически исследованы комплексы P(V) с различными фталоцианинами, в том числе незамещенным, α - и β -алкокси-замещенными лигандами. На примере бутоксильных заместителей было показано, что в случае с α -замещенными лигандами батохромный сдвиг максимума поглощения при введении P(V) значительно больше (896 нм), чем для незамещенного (708 нм) и β -замещенного (725 нм) фталоцианинов (Рис.1). С другой стороны, варьирование аксиальных лигандов также позволяет тонко настраивать свойства

полученных комплексов. Так, например, введение гидроксильных групп приводит к образованию незаряженного комплекса **5**, в отличие от катионов во всех остальных случаях.

Также, были исследованы фотохимические свойства и показано, что комплексы **1**, **2** и **4** способны к генерации синглетного кислорода, в отличие от соединения **3**, недостаточный уровень энергии триплетного состояния которого этому препятствует, что было подтверждено квантово-химическими расчетами.

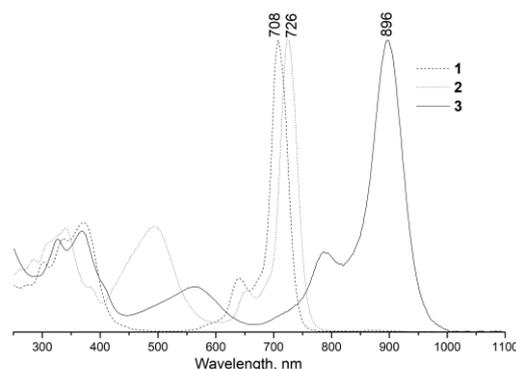


Рис.1 ЭСП комплексов **1**, **2** и **3** в CHCl₃

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70145).

¹Kobayashi N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *49*, 19642-19645

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИАМИДОВ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ВО ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛИ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА

Скворцов И.В., Белова Е.В., Мясоедов Б.Ф.

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Цель исследования состояла в сравнительном анализе воздействия ионизирующего излучения на характеристики пожаровзрывобезопасности, гидродинамические показатели, радиационную, термическую устойчивость экстракционных систем на основе перспективных экстрагентов UNEX-процесса: N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-гексил-фенил)-диамид-2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-этил-фенил)-диамид-2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9), N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-фторфенил)дипиколиламид (Et(pFPh)DPA в разбавителях F-3 и FS-13, в присутствии 14 моль/л азотной кислоты, как при атмосферном давлении, так и в условиях замкнутого объема. Идентифицированы основные продукты радиолиза. В циклическом режиме облучения определены основные гидродинамические свойства, а именно: плотность и вязкость экстракционной смеси, поверхностное натяжение и скорости расслаивания фаз.

Установлено, что при атмосферном давлении удельный объем газообразных продуктов, возрастает с увеличением поглощенной дозы до 1 МГр в 7 раз для разбавителя FS-13 и в 10 раз для разбавителя F-3 по сравнению с необлученными образцами. При термоокислении исследуемых необлученных и облученных до доз 0,1-1МГр экстракционных систем при температурах 170-200°C в условиях замкнутого объема наблюдались незначительные термические эффекты, не приводящие к саморазогреву смесей более 10°C. Определены значения нижнего температурного предела распространения пламени, установлено, что облучение незначительно влияет на пожаровзрывобезопасность исследуемых систем.

Была установлена высокая радиационно-термическая устойчивость исследованных систем, приемлемая для практического применения в экстракционных процессах фракционирования ВАО.

Показано, что при воздействии ионизирующего излучения на системы в разбавителе FS-13, содержащие алкильные углеводородные заместители в ароматическом кольце, вызывает образование эмульсий при содовых промывках по достижении динамической вязкости, близкой к $4.0 \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 10^{-3}$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект 16-19-00191)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ TODGA ПРИ ДАВЛЕНИИ ВЫШЕ АТМОСФЕРНОГО

Скворцов И.В., Белова Е.В.

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Цель работы - определение основных характеристик взрывопожаробезопасности экстракционных систем на основе TODGA в разбавителе Изопар-М с н-спиртом в наиболее благоприятных для развития автокаталитических реакций условиях, для определения пределов безопасной эксплуатации. Данные смеси являются перспективными для усовершенствования процесса переработки ОЯТ. Экстракционная смесь на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (TODGA) в смеси Изопар-М и труднорастворимых в водной фазе спиртов (н-нонанол, н-деканол) разработана в АО «Радиовом институте им. В.Г. Хлопина» для извлечения трансплутониевых и редкоземельных элементов из высокоактивного рафината. Преимуществом данной экстракционной смеси является низкая растворимость в растворах азотной кислоты и, связанная с этим, более высокая радиационно-химическая устойчивость, по сравнению с предложенными ранее фторированными разбавителями.

Исследована динамика газовыделения при термоокислении 0,15 и 0,2 моль/л растворов TODGA в разбавителе Изопар-М с н-деканолом и Изопар-М с н-нонанолом с в зависимости от концентрации азотной кислоты. Определено влияние облучения данных экстракционных систем на возможность теплового взрыва. Нагрев необлученных двухфазных систем с 4 моль/л HNO_3 в автоклаве, вне зависимости от природы спирта и его концентрации сопровождается экзотермическими процессами при 156-160 °С. Облучение смесей сопровождается интенсивным выделением газов. При концентрации азотной кислоты 8 моль/л и более окисление необлученных и облученных двухфазных систем переходит в режим теплового взрыва. Установлено, что природа н-спирта практически не влияет на основные характеристики термической устойчивости.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о низкой термической устойчивости изученных экстракционных смесей в контакте с азотной кислотой. Использование н-спиртов в составе разбавителя TODGA при экстракционной переработке ОЯТ можно считать безопасным лишь при дозах облучения не выше 100 КГр и концентрации азотной кислоты менее 3 моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191)

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6,7-ДИГИДРО-1*H*-1,4- ДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ

А.М.Фазлыева¹, И.А.Скворцов¹, П.А.Стужин¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: rector@isuct.ru

Порфиразины, содержащие акцепторные 1,4-дiazепиновые фрагменты [1] и их тетрагидрированные производные, обладающие донорными свойствами, [2] описаны в литературе. В работе впервые были получены порфиразины содержащие 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновые кольца, которые имеют в своем составе акцепторные имино и донорные аминогруппы.

Конденсацией диаминомалеонитрила с ацетоном или циклогексаноном по методике [3] были получены 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрилы, которые в дальнейшем использовались нами для синтеза порфиразинов. Их циклотетраметизация в присутствии алкоголята магния дает комплексы Mg (II), в то время как реакция с алкогольатом лития приводит к образованию соответствующего безметалльного макроцикла (Рисунок 1). Полученные соединения были охарактеризованы спектрами MALDI-TOF и ¹H ЯМР. В электронных спектрах поглощения соединения (Рисунок 2) характеризуются наличием длинноволновой полосы поглощения в ближней ИК области. Такая особенность является важной характеристикой и предпосылкой для создания на основе данных красителей фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

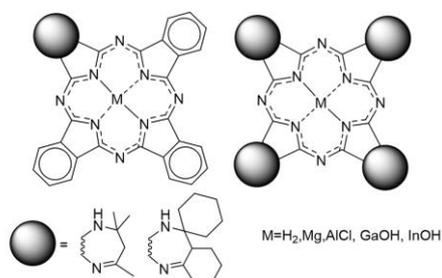


Рисунок 1

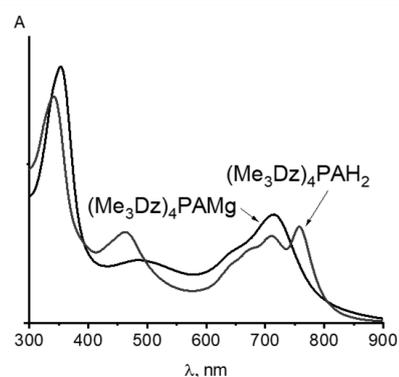


Рисунок 2

Список литературы

1. Donzello M.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998., С. 1553.
2. Baum S.M. et al. // J. Org. Chem. 2003., № 5 С. 1665–1670.
3. Begland R.W. et al. // J. Org. Chem. 1974., № 16 С. 2341–2350.

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-90276).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Belova S.A.....	55	Zorin V.P.....	66, 110
Belykh D.V.....	66	Zorina T.E.	66, 110
Berezin D.B.	11, 66	Абдулаева А.И.....	45, 51
Birin K.P.....	84	Аверин А.А.	20, 83
Bolotina L.N.....	110	Александрова А.В.	38
Bornosuz N.V.....	105	Александрова Н.А.	33
Cailler L.P.	32	Алпатов В.М.	23, 90
Cohen-Bouhacina T.....	16	Андреев В.Н.....	25, 83
Dudkin S.V.....	55	Антина Е.В.....	63, 97, 98, 99
Dzhagan V.....	58, 59	Антина Л.А.	63
Gorbunova I.Y.....	105	Арсланов В.В.	9, 38, 41, 102, 103
Gorbunova Yu.G.	84	Бабайлов С.П.	24
Grauby-Heuwang C.....	16	Бабаянц А.А.	95
Kanaev A.....	27	Бакиров А.В.	38
Kawata T.	55	Батов Д. В.....	88
Khudyaeva I.S.	66	Беликова А.А.	40
Kireev V.V.	105	Белов А.С.	49
Kobayashi N.....	55	Белова Е.В.46, 47, 62, 78, 79, 81, 114, 115	
Koifman O.	59	Белова М.М.....	48, 82
Koifman O.I.....	58	Белова С.А.	49
Kulikova O.	59	Белоусов М.С.....	50
Kustov A.V.....	11, 66	Белых Д.В.....	88
Kustova T.V.	66	Березин Д.Б.....	60, 88
Mack J.	75	Бессмертных-Лемен А.Г.....	41
Moroté F.	16	Бинюков В.И.....	77
Nyokong T.....	75	Бирин К.П.	12, 36, 45, 51, 71
Okada Y.....	55	Большакова И.А.	62
Petrakova V.V.	105	Борносуз Н.В.	101
Polivanovskaia D.A.....	84	Ботнар А.А.	54
Raevska A.....	59	Брагина Н.А.	90, 95, 96
Selyshchev O.....	59	Будылин Н.Ю.	111
Sheinin V.....	59	Бунин Д.А.	75, 107
Sheinin V.B.	58	Быков А.	27
Sirotn I.S.....	105	Бычкова А.Н.	52
Smirnova N.L.	66	Вавилова А.А.....	91
Stekal N.D.....	58	Вашурин А.С.	39, 40, 52, 54
Stroyuk O.	59	Ведерников А.И.....	33
Yakavets I.V.....	110	Вологжанина А.В.	70
Zahn D.R.T.....	58, 59	Волошин Я.З.....	10, 49, 70
Zenkevich E.....	59	Вяльба Ф.Ю.	96
Zenkevich E.I.	58		

Герман К.Э.	69	Иванова Ю.Б.	93
Гладких Н.А.	53	Иванцова А.В.	96
Голубев Д.В.	92	Ивахненко А.А.	102
Горбунов А.М.	83	Ивахненко Д.А.	103
Горбунова И.Ю.	101	Калистратова В.В.	46, 61, 62, 81, 82
Горбунова Ю.Г.	8, 12, 31, 32, 36, 37, 45, 51, 65, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 89, 107, 108, 113	Калягин А.А.	63
Горшелев А.А.	34, 64	Киракосян Г.А.	12
Горшкова А.С.	92	Клименко Л.С.	44
Грин М.А.	16	Клюев А.Л.	25, 83
Громов С.П.	33, 76	Коблов И.В.	60, 109
Гусева Г.Б.	97, 98, 99	Коваленко К.А.	31
Дашкин Р.Р.	100	Коверга Н.А.	64
Дмитриева О.А.	93, 94	Ковкова У.П.	112
Домарева Н.П.	54	Койфман М.О.	93
Дороватовский П.В.	70	Койфман О.И.	57
Дубинина Т.В.	50	Колесниченко И.И.	83
Дудкин С.В.	10, 49	Колоколов Ф.А.	19
Душик В.В.	53	Коломейчук Ф.М.	108, 113
Ежов А.В.	96	Коновалова Н.В.	23
Ельцов И.В.	56	Коновко А.А.	27
Енакиева Ю.Ю.	31	Коптяев А.И.	35
Еремчев И.Ю.	34, 64	Коряко Н.Е.	103
Ерзунов Д.А.	40	Котенев В.А.	20
Ермакова Е.В.	41	Кравченко И.Е.	60, 109
Ермилова Т.И.	60	Красносельская Е.Н.	19, 102
Ефимов Н.Н.	12	Крестьянинов М.К.	88
Ефимов О.Н.	25, 83	Кройтор А.П.	32, 65
Жабанов Ю.А.	15	Кручин С.О.	88
Жданова К.А.	95, 96	Кудреватых А.А.	44
Жигилева Е.А.	31	Кузив Ю.	109
Зайцев А.В.	90	Кузьмина Л.Г.	33
Зайцева А.В.	16, 41	Куликова О.М.	57
Заполоцкий Е.Н.	24	Кустов А.В.	60, 88
Зелинский Г.Е.	70	Кустова Т.В.	67, 104
Зенькевич Э.И.	18, 42, 57	Куцевол Н.В.	109
Зимчик П.	86	Куцыбала Д.С.	68
Знойко С.А.	67	Лапкина Л.А.	12
Зорин В.П.	60, 109	Легкодимова Н.С.	69
Зорина Т.Е.	60, 109	Лимарев И.П.	70
Иванова Б.Б.	94	Любимов А.В.	103
Иванова С.С.	43, 87	Майзлиш В.Е.	52
		Макаренков А.В.	70
		Макарычев Ю.Б.	53

Мамардашвили Н.Ж.....	93, 94	Сазонов С.К.	33, 76
Мартынов А.Г.8, 12, 32, 37, 65, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 89, 107, 108, 113		Сальников Д.С.....	85, 87
Мартьянов Т.П.....	33, 44, 76	Сафонова Е.А.....	12, 108, 113
Марфин Ю.С.....	39, 40, 52	Сачков Ю.И.	35
Маршаков А.И.	53	Селектор С.Л. 14, 16, 36, 38, 68, 74	
Матиенко Л.И.	77	Синельщикова А.А.	31
Миль Е.М.....	77	Сиротин И.С.	101
Милютин В.В.....	61	Скворцов И.А. .. 15, 80, 86, 112, 116	
Минин В.В.....	12	Скворцов И.В.46, 47, 48, 79, 114, 115	
Миронов А.Ф.	95, 96	Слизнев В.	87
Мотевич И.Г.....	57	Сокрута Е.В.	100
Мясоедов Б.Ф.....	114	Сорокин А.Б.....	32
Наумов А.В.	13, 34, 64	Старухин А.С.....	34, 64
Никитин И.А.	80	Стенина И.А.....	31
Никитина Ю.В.	46, 78, 79	Степанов М.А.	42
Новак Д.....	16	Стойков И.И.....	91
Новакова В.	86	Стрекаль Н.Д.	57
Новиков В.В.....	49	Стрюк О.Л.....	57
Нуранеева Е.Н.....	97, 98, 99	Стужин П.А.15, 43, 85, 86, 87, 112, 116	
Нуриев В.Н.....	33	Суровяткина Е.В.	22
Объедков А.С.....	81, 82	Тихомирова Т.В.....	52, 54
Ольшевская В.А.....	23, 70, 90	Томилова Л.Г.....	50
Островецких П.В.	16	Тонкова С.С.	40
Падня П.Л.....	91	Травкин В.В.	35
Пахомов Г.Л.....	15, 35, 43	Тюрин Д.Н.	20
Петрова А.С.	90	Уголкова Е.А.	12
Писаревская Е.Ю.....	25, 83	Ушаков Е.Н.....	33, 44, 76
Поливановская Д.А.	45, 51	Фазлыева А.М.....	116
Половкова М.А.	12, 108, 113	Филиппова Н.И.....	95
Попов А.А.	85, 87	Флегонтов П.А.....	100
Потеряев А.А.	111	Фомин Е.С.....	24
Раевская А.Е.....	57	Фомичев В.В.....	92
Райтман О.А.....	102	Фролова И.С.	95
Райтман О.А.....	16, 17, 19, 103	Хамдуш М.	15
Рогова Е.А.	104	Хасбиуллин Р.Р.	22
Родин А.В.....	47, 61	Ходан А.Н.	27
Романенко Ю.В.	43	Худяева И.С.....	88
Румянцева В.Д.	92	Цан Д.Р.Т.....	57
Рычихина Е.Д.	43	Цивадзе А.Ю.7, 12, 27, 31, 32, 37, 45, 51, 65, 71, 72, 73, 75, 89, 107, 108, 113	
Савельева И.О.....	95		
Савостьянов А.О.....	34, 64		
Сагун Е.И.	18, 42		

Черевинский А.П.....	111	Штиль А.А.	90
Чернышев В.В.....	31	Шухто О.В.	88
Шапагин А.В.....	22, 53, 111	Щегловитова О.Н.....	95
Шапоренков А.А.	53	Щербина М.А.	38
Шейнин В.Б.....	57	Юдин Н.В.....	78
Шепелева И.И.	36	Ягодин А.В.12, 37, 71, 73, 74, 75,	
Шиабиев И.Э.....	91	89	
Шман Т.В.	60	Ярославцев А.Б.....	31
Шокуров А.В.16, 36, 38, 41, 68, 74,			
108			

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	5
Устные доклады.....	29
Авторский указатель.....	117



VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. 20 – 24 сентября 2020 г. Туапсе. 125 с., тираж 250 экз.

Конференция проводится при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-22025

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

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2020

© ИП Скороходов В.А., 2020

«Изд. КарниПро», 2020

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

Подписано в печать 04.09.2020. Формат 60×90/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,56. Тираж 250 экз. Заказ 93.