

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный университет»

## **Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения**

*Под редакцией члена-корреспондента РАН В. Ф. Разумова  
и доктора химических наук, профессора М. В. Клюева*

Иваново

Издательство «Ивановский государственный университет»

2017

УДК 541  
ББК 24.542  
О 413

**О 413 Органические и гибридные наноматериалы : получение и перспективы применения : монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с.  
ISBN 978-5-7807-1226-8**

Рассмотрены перспективы применения органических и гибридных наноструктур в электронике, полимерных электролитах, водород-аккумулирующих материалах. Рассмотрены вопросы получения, строения и применения жидких кристаллов, а также прогнозирования мезоморфизма с помощью квантово-химического моделирования. С применением квантово-химических расчетов изучено строение производных фталоцианинов – перспективных соединений для проектирования фотовольтаического элемента каскадного типа. Уделено внимание применению наноматериалов в медицине, в частности, для фотодинамической терапии при лечении онкологических заболеваний и адресной доставки лекарств. Рассмотрено применение наноструктурированных катализаторов на основе палладия и полимеров в синтезе лекарственных веществ и их прекурсоров, а также в реакциях гидродегалогенирования – перспективном способе утилизации экологически опасных галогенсодержащих органических соединений. Рассмотрены возможности метода динамического рассеяния света для изучения объектов нанотехнологий.

Издание адресовано студентам, аспирантам, исследователям наноразмерного состояния вещества, а также преподавателям соответствующих разделов химии и физики.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Ивановского государственного университета*

*Рецензент*

**Заслуженный деятель науки Российской Федерации  
доктор химических наук, профессор А. М. Колкер  
(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)**

*Издание осуществлено при финансовой поддержке РФФИ  
(проект 17-33-10155-мол\_г).*

ISBN 978-5-7807-1226-8

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет, 2017



## Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Глава 1. Графен и композиционные материалы на его основе</b> ( <i>А. А. Арбузов, Б. П. Тарасов</i> ).....	5
1.1. Строение и свойства графена.....	5
1.2. Методы получения графена и графеноподобных материалов .....	6
1.3. Оксид графита и его восстановление.....	10
1.4. Функционализация графеновых материалов.....	15
1.5. Допирование графена гетероатомами.....	19
1.6. Металлсодержащие композиционные материалы на основе графена.....	20
1.7. Углерод-графеновые композиты.....	23
<i>Заключение</i> .....	26
<i>Список литературы</i> .....	27
<b>Глава 2. Наноматериалы для никель–металлогидридных аккумуляторов</b> ( <i>А. А. Володин, Б. П. Тарасов</i> ).....	37
2.1. Химические источники тока.....	37
2.2. Анодные материалы Ni-MH аккумуляторов.....	44
2.3. Катодные материалы Ni-MH аккумуляторов.....	46
2.4. Полимерные электролиты для Ni-MH аккумуляторов.....	49
<i>Заключение</i> .....	53
<i>Список литературы</i> .....	53
<b>Глава 3. Наноразмерные гидридообразующие магниевые сплавы и композиты</b> ( <i>П. В. Фурсиков</i> ).....	60
3.1. Микроструктура эвтектических сплавов Mg-Ni и Mg-PЗМ-Ni .....	61
3.2. Водородсорбционные свойства эвтектических сплавов Mg-Ni и Mg-PЗМ-Ni.....	66
3.3. Водородсорбционные свойства композитов на основе гидроксида магния .....	70
<i>Список литературы</i> .....	76
<b>Глава 4. Водород-аккумулирующие материалы на основе магния</b> ( <i>С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, М. В. Клюев, Б. П. Тарасов</i> ).....	79
4.1. Механизм процессов обратимого гидрирования магния.....	79
4.2. Механохимический синтез.....	82
4.3. Влияние добавок металлов и интерметаллидов.....	85



4.4. Влияние углеродных материалов.....	91
4.5. Влияние графеноподобных материалов.....	93
4.6. Композиты на основе графеноподобных материалов и их активность в гидрировании магния	95
<i>Заключение</i> .....	98
<i>Список литературы</i> .....	98
<b>Глава 5. Детектирование производных фуллерена в биологических структурах методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света</b> ( <i>В. И. Кукушкин, А. Ю. Белик, А. Ю. Рыбкин, Е. А. Хакина, Д. А. Полетаева, Н. С. Горячев, А. В. Жиленков, П. А. Трошин, Р. А. Котельникова, А. И. Котельников</i> ).....	104
5.1. Явление комбинационного рассеяния света.....	106
5.1.1. Методы управления излучением молекул.....	108
5.1.2. Применение метода гигантского комбинационного рассеяния света в биологии.....	112
5.1.3. Детектирование производных фуллерена в биологических структурах методом ГКР.....	113
5.2. Материалы и методы.....	114
5.3. Исследование спектров ГКР производных фуллеренов и ковалентных конъюгатов ППФ- краситель в водном растворе.....	120
5.4. Исследование спектров ГКР производных фуллеренов в биологических модельных системах...	127
5.4.1. Исследование спектров ГКР производных фуллеренов и ковалентных конъюгатов ППФ- краситель в модельной системе липосом.....	127
5.4.2. Исследование спектров ГКР производных фуллеренов и ковалентных диад ППФ-краситель в структуре белка альбумина.....	132
5.5. Исследование распределения в производных фуллеренов в органах методом ГКР.....	138
5.5.1. Исследование спектров ГКР производных фуллерена в гомогенате тканей.....	138
5.5.2. Исследование спектров ГКР производных фуллерена в экстрактах из гомогенатов тканей.....	141
<i>Заключение</i> .....	142
<i>Список литературы</i> .....	144
<b>Глава 6. Геометрические и электронные характеристики Н- комплексов на основе ароматических карбоновых</b>	

кислот с водородными связями типа N <sup>•••</sup> H-O ( <i>Н. И. Гиричева, М. С. Федоров, С. А. Сырбу, К. Е. Штилева, О. Ю. Федосеева</i> ).....	149
6.1. Димеры ароматических карбоновых кислот.....	150
6.2. Конформационные свойства индивидуальных молекул, входящих в состав Н-комплексов.....	152
6.2.1. Структурная жесткость заместителя -OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	152
6.2.2. Структурная жесткость молекул 3-АОБК и 3- АОКК.....	154
6.2.3. Структурная жесткость молекулы 3-АОЦБ.....	156
6.2.4. Структурная жесткость молекул 3-АОПЭБК и 3-АОФАП.....	157
6.2.5. Сравнение структурной жесткости молекул.....	159
6.3. Амплитуды колебаний в конформерах 3-АОБК.....	159
6.4. Строение, энергетика и характеристики межмолекулярных водородных связей в исследуемых Н-комплексах.....	160
6.4.1. Н-комплексы 3-АОБК и 3-АОЦБ.....	161
6.4.2. Н-комплексы 3-АОБК и 3-АОКК с производными пиридина.....	166
6.5. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования.....	172
<i>Заключение</i> .....	173
<i>Список литературы</i> .....	174
<b>Глава 7. Мезоморфные и физические свойства систем на основе n-n-алкилоксибензойных кислот</b> ( <i>З. А. Кудряшова, С. А. Сырбу, Л. А. Носикова, Е. И. Ефремова, О. Ю. Федосеева, М. Р. Киселев, И. А. Караваяев</i> ).....	178
7.1. Система n-n-гептилоксибензойная кислота - n-n- ундецилоксибензойная кислота.....	180
7.1.1. Мезоморфные свойства системы.....	180
7.1.2. Объемные свойства системы.....	186
7.1.3. Диэлектрические свойства системы.....	188
7.2. Система n-n-гексилоксибензойная кислота - n-n- октилоксибензойная кислота.....	190
7.2.1. Мезоморфные свойства системы.....	190
7.2.2. Диэлектрические и объемные свойства системы...	193
7.3. Система n-n-пропилоксибензойная кислота - n-n- пропилокси-n'-цианбифенил.....	198
7.3.1. Мезоморфные свойства системы.....	198



7.3.2. Объемные и диэлектрические свойства системы...	201
Заключение.....	208
Список литературы.....	210
<b>Глава 8. Надмолекулярная организация плавающих слоев фталоцианинов «push-pull»-типа и тонкопленочных наноматериалов на их основе (Н. В. Усольцева, А. В. Казак, А. И. Смирнова, Н. И. Гиричева, М. А. Марченкова, С. Н. Якунин, А. В. Розачев).....</b>	<b>212</b>
8.1. Комплексное исследование надмолекулярной организации плавающих слоев смешанно-замещенных производных фталоцианина и тонкопленочных наноматериалов на их основе.....	216
8.1.1. Самоорганизация гольмиевого комплекса смешанно-замещенного фталоцианина $A_3B$ типа на поверхности раздела вода/воздух и в тонких пленках.....	218
8.1.1.1. Моделирование плавающих слоев гольмиевого комплекса фталоцианина.....	222
8.1.1.2. Надмолекулярная организация плавающих слоев гольмиевого комплекса фталоцианина.....	223
8.1.1.3. Надмолекулярная организация гольмиевого комплекса фталоцианина в пленках Ленгмюра-Шеффера.....	228
8.1.2. Физико-химические свойства смешанно-замещенных производных фталоцианина типа $A_3B$ ..	228
8.1.2.1. Спектры поглощения объемных образцов смешанно-замещенных фталоцианинов.....	228
8.1.2.2. Спектры поглощения пленочных образцов смешанно-замещенных фталоцианинов.....	231
8.2. Применение расчетных методов для направленного дизайна твердотельных солнечных батарей каскадного типа на основе смешанно-замещенных производных фталоцианина.....	233
8.2.1. Особенности геометрической структуры исследуемых Фц.....	235
8.2.2. Изменение строения макроцикла при введении заместителей.....	237
8.2.3. Влияние заместителей разной природы на энергию граничных орбиталей.....	239
8.2.4. Влияние длины углеводородного заместителя на энергию граничных орбиталей.....	240

8.2.5. Фуллерен как акцептор электронов.....	244
8.2.6. Фотоэлектрические свойства гетерофазных систем смешанно-замещенных Фц.....	246
Заключение.....	248
Список литературы.....	250
<b>Глава 9. Прогноз, синтез и самоорганизация гетероциклических звездообразных дискотических соединений (О. Б. Аكوпова, Н. В. Жарникова, Н. В. Бумбина, А. И. Смирнова, Н. В. Усольцева).....</b>	<b>259</b>
9.1. Моделирование и прогноз мезоморфизма.....	263
9.1.1. Моделирование и прогноз мезоморфизма дискотических соединений.....	263
9.1.2. Моделирование и прогноз мезоморфизма звездообразных дискотических соединений с известным типом мезоморфизма.....	267
9.1.2.1. Звездообразные дискотические соединения с установленным типом мезоморфизма (серия I).....	267
9.1.2.2. Гетероциклические звездообразные дискотические соединения с установленным типом мезоморфизма (серия II).....	269
9.1.2.3. Моделирование, расчет молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма звездообразных производных трифенилена с установленным типом мезоморфизма (серия III).....	271
9.1.2.4. Моделирование, расчет молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма трехлучевых звездообразных гетероциклов с оксадиазольными, тиофеновыми группами и установленным типом мезоморфизма (серия IV).....	277
9.1.3. Конструирование, моделирование и прогноз мезоморфизма у новых серий звездообразных соединений с оксадиазольными и хиральными фрагментами.....	280
9.1.3.1. Звездообразные наноматериалы на основе многоосновных кислот.....	280
9.1.3.2. Звездообразные наноматериалы на основе производных трифенилена симметричного строения.....	287
9.1.3.3. Звездообразные наноматериалы на основе производных трифенилена асимметричного строения.....	289



9.2. Синтез гетероциклических звездообразных дискотических мезогенов.....	293
9.2.1. Звездообразные дискотические соединения с оксадиазольными фрагментами .....	293
9.2.2. Синтез звездообразных дискотических соединений с прогнозируемым типом мезоморфизма.....	301
Заключение.....	307
Список литературы.....	308
<b>Глава 10. Особенности проводящих свойств нанокомпозитных систем жидкий апротонный электролит – наночастицы SiO<sub>2</sub> в полимерных гелевых структурах (О. В. Ярмоленко, К. Г. Хатмуллина, Г. Р. Баймуратова).....</b>	<b>323</b>
Список литературы.....	339
<b>Глава 11. Наноструктурированные катализаторы на основе палладия и полимеров в синтезе лекарственных веществ и их прекурсоров (М. Г. Абдуллаев, М. Х. Рабаданов, М. В. Клюев).....</b>	<b>341</b>
11.1. Синтез прекурсоров гидрированием.....	342
11.2. Синтез прекурсоров гидроаминированием.....	347
11.3. Синтез прекурсоров и лекарственных веществ гидрироацилированием.....	352
11.4. Синтез лекарственных веществ гидрированием, гидроаминированием, перэтерификацией и гидроацилированием.....	356
Заключение.....	376
Список литературы.....	378
<b>Глава 12. Жидкофазное гидродегалогенирование в присутствии катализаторов (М. В. Клюев, Н. А. Магдалинова, П. А. Калмыков).....</b>	<b>382</b>
12.1. Гидродегалогенирование хлорбензола и его замещенных аналогов.....	383
12.2. Гидродегалогенирование полихлорированных ароматических соединений.....	427
12.3. Гидродегалогенирование в присутствии палладийсодержащих наноалмазов.....	440
Заключение.....	457
Список литературы.....	458
<b>Глава 13. Жидкофазное гидродегалогенирование хлорфенолов (М. В. Клюев, Н. А. Магдалинова,</b>	

П. А. Калмыков, М. Е. Клюева).....	468
Заключение.....	489
Список литературы.....	489
<b>Глава 14. Инструментарий нанотехнологий. Метод динамического рассеяния света, теория и практика (В. Н. Курьяков).....</b>	<b>493</b>
14.1. Электронная микроскопия.....	493
14.2. Атомно-силовая микроскопия.....	495
14.3. Оптические методы нанотехнологий.....	495
14.4. Оптические методы измерения размера и формы дисперсных частиц.....	497
14.5. Метод анализа трека частиц.....	497
14.6. Динамическое рассеяние света.....	498
14.7. Области применения метода динамического рассеяния света.....	502
Заключение.....	505
Список литературы.....	505