

Синтез и каталитические свойства гибридного материала SiO_2 – гемин

А. С. Вашурин, Ю. А. Губарев, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин

Синтезирован гибридный материал, содержащий $(\text{SiO}_2)_n$ полимерную матрицу и металлопорфирин. Показано, что иммобилизация порфирина происходит как внутри кремнеземной матрицы, так и на ее поверхности. Полученный гибридный материал проявляет более высокую фотокаталитическую активность в процессах окисления родамина 6g по сравнению с индивидуальным геминем.

Ключевые слова: гибридный материал, гемин, фотокатализ.

Hybrid material containing $(\text{SiO}_2)_n$ a polymeric matrix and metalloporphyrin was synthesized. It is shown that the porphyrin immobilization occurs on a surface silica matrixes. The received hybrid material shows higher photocatalytic activity in processes of oxidation of a rhodamine 6g in comparison with individual hemine.

Key words: hybrid material, hemine, photocatalytic activity.

Введение

Использование металлопорфиринов в качестве фотокаталитических агентов обусловлено способностью данных веществ аккумулировать световую энергию и передавать её другим молекулам [1 – 4]. Это явление используется при фотодинамической терапии онкологических заболеваний [5 – 9], при переработке нефти [10 – 12] и в др. областях. Однако существенным недостатком индивидуальных макрогетероциклических соединений является узкий диапазон их фотоактивации и высокая склонность к самоассоциации в растворах [13 – 18]. Для решения этой проблемы в настоящее время используют химическую модификацию порфиринов и фталоцианинов различными по природе функциональными заместителями и/или интеркалирование макрогетероциклических соединений в кремнеземе [18 – 23]. Однако в первом случае существенно возрастает себестоимость катализатора, а во втором — уменьшается фотокаталитическая активность. Актуальными представляется иммобилизация макрогетероциклических соединений на поверхности наночастиц и получение многофункциональных гибридных материалов сочетающих в себе полезные свойства матрицы и активной компоненты материала.

Цель работы — получение нового гибридного нанокompозита, состоящего из матрицы кремнезема и железопорфирина, а также оценка устойчивости полученного материала к термоокислительной деструкции и его фотокаталитических свойств.

Методика эксперимента

Синтез гибридного материала

Для синтеза гибридного материала была использована модифицированная золь-гель методика [24]. Навеску гемина (рис. 1) массой 100 мг растворяли в 30 г водно-щелочного раствора (pH = 11). Тетраэтоксисилан (ТЭОС) (10 – 15 мл) растворяли в водно-этанольной смеси (1 : 2). Молярное соотношение ТЭОС : вода = 1 : 3. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин, затем в нее добавляли раствор гемина. В качестве катализатора данной реакции использовали диэтиламин, который вводили порциями (по 0,1 г) через каждые 20 – 30 мин, в течение 5 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 ч.

Полученную суспензию красно-коричневого цвета центрифугировали с различными скоростями. Опытным путем установлено, что раствор, содержащий частицы гибридного материала устойчив к

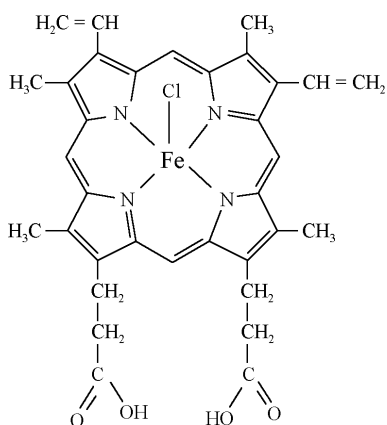


Рис. 1. Структура гемина.

седиментации в течение длительного времени (не менее 4-х недель) если размер частиц гибридного материала не превышает 90 нм. Фракцию частиц, соответствующих заданным условиям выделяли ступенчатым центрифугированием: в течение 20 мин при 7000 об./мин отделяли частицы, превышающие в диаметре 120 нм. Далее смесь промывали водно-щелочным раствором (рН = 12) 5–7 раз для удаления непрореагировавшего гемина и сразу центрифугировали при 12000 об./мин для осаждения частиц менее 100 нм. Осадок высушивали в установке Фишера в вакууме при 60°C. Гибридный материал представлял собой порошок бледно-желтого цвета.

По данным метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) синтезированного материала составляет 24 м²/г, что свидетельствует о малом количестве пор в частицах гибридного материала. При этом объем пор равен 0,029 см³/г, средний размер пор — 10 нм. На основании этого синтезированный материал можно отнести к мезопористым материалам. Полученные данные о величине $S_{уд}$ согласуются с данными фотометрического метода о размере частиц.

Фотокаталитические свойства, полученных образцов гибридного материала оценивали в процессе окисления красителя родамина бж. Готовили коллоидный раствор гибридного материала и водно-щелочной раствор индивидуального гемина. Далее в растворы гибридного материала и гемина добавляли раствор красителя, таким образом, чтобы его концентрация была одинаковой. Затем растворы облучали светом (галогеновой лампы G4 12V 20W) в специально сконструированном боксе.

Методы исследования

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре Unicо

2800 в диапазоне 300 – 800 нм. Спектры мутности суспензий порошка кремнезема в воде измеряли в кварцевых кюветках (10 мм) на спектрофотометре СФ-26 в интервале длин волн 200 – 350 нм. Методика определения размера частиц различных кремнезёмов фотометрическим методом подробно описана в [25]. Значение мутности рассчитывали по формуле [25]

$$\tau_i = \frac{2,3D_\lambda}{l},$$

где D_λ — оптическая плотность раствора при длине волны λ , l — толщина кюветы, мм; а средний радиус частиц R —

$$R = \frac{\alpha\lambda_0}{2\pi\eta_0},$$

λ_0 — среднее значение длины волны, η_0 — молярный коэффициент преломления.

Значение коэффициента α брали из литературных данных [26]. Характерный размер частиц выделенного из реакционной смеси материала составлял от 75 до 90 нм, погрешность в определении среднего радиуса частиц — не более 5%. Термические исследования проводили на термоаналитической установке на базе дериватографа 1000D MOM (Венгрия) снабженного программно-аппартным комплексом [27]. Состав гибридного материала определяли вольт-амперометрическим методом при помощи полярографа АВС 1.1 (Вольта, Россия). Подготовку образца для определения состава гибридного материала проводили следующим образом: к навеске гибридного материала добавляли 3 – 5 мл азотной кислоты, полученный раствор нагревали до температуры 40 – 50°C. После обесцвечивания раствор выпаривали. Полученный осадок растворяли (при слабом нагревании) в стандартном разбавленном фоновом растворе КС1 (0,52 моль/л). Далее раствор фильтровали на беззольном фильтре. Объем полученного раствора доводили до 100 мл фоновым раствором.

Площадь удельной поверхности и объем пор определяли методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на ASAP 2020 (Mikromeritics, USA).

Результаты и обсуждение

Результаты ИК-спектрального анализа образцов гибридного материала, индивидуального гемина и индивидуального диоксида кремния (рис. 2), показали, что в ИК-спектрах синтезированного гибридного материала регистрируются полосы, совпадающие с полосами ИК-спектров гемина, что согласуется с литературными данными [28]. Исключение составляют полосы в области 1400, 1300 см⁻¹, связанные с

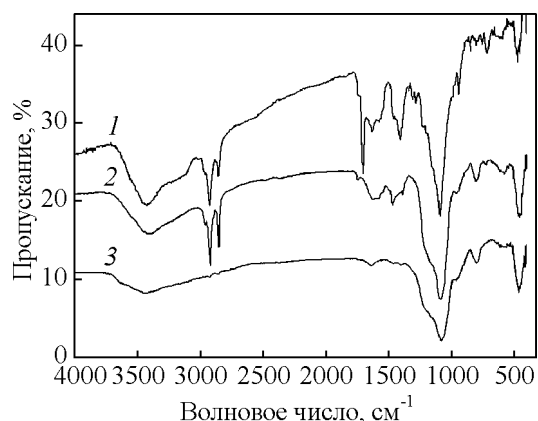


Рис. 2. ИК-спектры в КВт: 1 – гемин, 2 – гибридный материал, 3 – диоксид кремния.

колебаниями атомов С–О в составе периферийных заместителей в 6-м и 7-м положениях макрогетероцикла. По сравнению с ИК-спектром индивидуального гемина наблюдается уменьшение интенсивности и смещение на 40 см^{-1} в высокочастотную область полосы в области 1700 см^{-1} , характеризующую валентные колебания атомов С=О в составе карбоксильной группы гемина [28]. Эти данные свидетельствуют об образовании связи между частицами диоксида кремния и карбоксильными группами периферийных заместителей гемина.

Учитывая высокое сродство к протону хлорид-иона и наличие ОН-групп на поверхности кремнезема возникает вопрос об образовании водородной связи. Однако, образованию данной связи будут препятствовать кооперативный эффект электростатического отталкивания отрицательно заряженной поверхности кремнезема [29] и π -электронного облака макрокольца гемина, кроме того, достоверно установленная

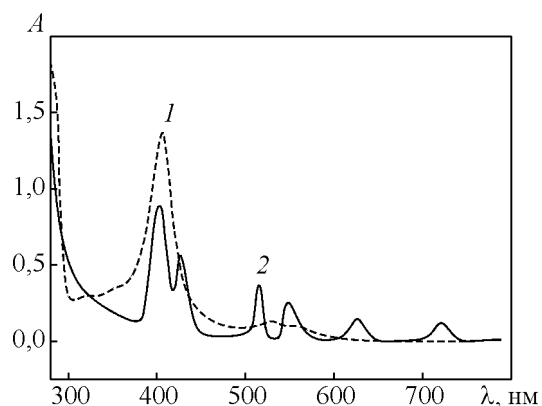


Рис. 3. ЭПС в водно-щелочном растворе pH = 11: 1 – гемина, 2 – гибридного материала.

связь 6, 7 заместителей гемина с кремнеземом будет оказывать стерические препятствия для копланарного взаимодействия.

ЭСП гибридного материала (рис. 3) в водно-щелочном растворе (pH = 11) существенно отличается от ЭСП гемина в том же растворителе. Электронный спектр гибридного материала в видимой части спектра имеет шесть основных полос поглощения при 405, 423, 527, 558, 630, 740 нм, что свидетельствует о понижении симметрии макрогетероцикла. Снижение симметрии может быть обусловлено как существенным искажением плоскостной структуры хромофорного цикла, так и демеетализацией [30]. ЭСП протопорфирина IX диметилового эфира в используемом растворителе (407(1,86); 507(0,5); 541(0,46); 575(0,27); 633(0,2) [31] не совпадает с ЭСП гибридного материала, следовательно, при взаимодействии гемина с полимерной матрицей происходит существенное искажение макрокольца. Отсутствие

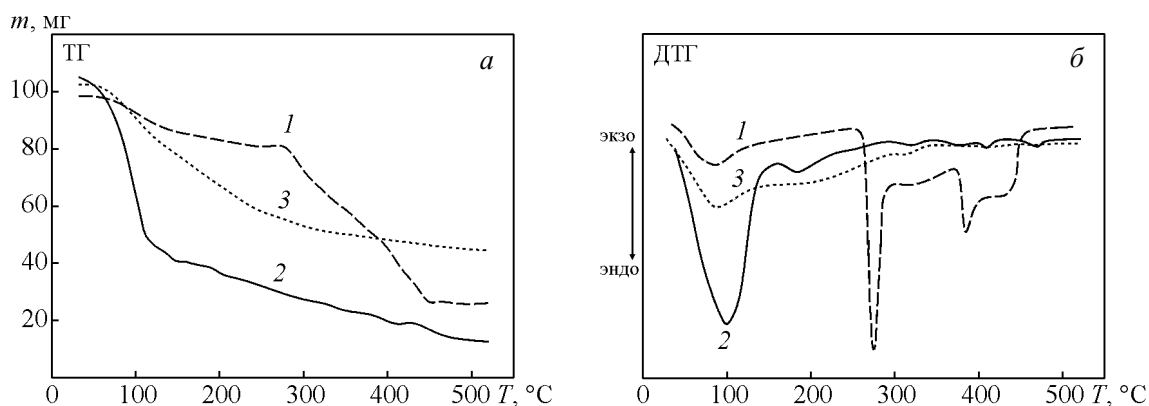


Рис. 4. Термограммы деградации: 1 – гемина, 2 – гибридного материала, 3 – диоксида кремния. а – термогравиметрия (ТГ), б – дифференциальная термогравиметрия (ДТГ).

деметаллизации порфирина, входящего в состав гибридного материала, как будет показано далее, дополнительно подтверждалось полярографически.

Определена устойчивость гибридного материала к термоокислительной деструкции. На рис. 4 представлены термограммы деструкции гибридного материала и индивидуального гемина. Как видно из рис. 4 деструкция гибридного материала протекает в несколько этапов. На первом низкотемпературном этапе 80 – 100 °С из образца удаляется адсорбированная вода. Далее следует ряд высокотемпературных этапов. Для уточнения характера указанных высокотемпературных процессов, навески образцов гибридного материала нагревали до соответствующих каждому этапу температур и регистрировали ИК- и ЭСП-спектры полученных образцов. Проведенные термическое и спектральное исследования показали, что гемин, входящий в состав гибридного материала разрушается при достижении 172 °С, в то время как температура деструкции индивидуального гемина составляет 265 °С. Данный факт свидетельствует об иммобилизации основной части гемина на поверхности наноразмерного диоксида кремния. Так как в противном случае, то есть при “капсулировании” молекулы гемина в полимер $(\text{SiO}_2)_n$ устойчивость макрогетероциклического соединения экранированного от кислорода была бы выше. Обнаруженная меньшая устойчивость хромофора в составе гибридного материала по сравнению с индивидуальным геминном, вероятно связана с искажением структуры иммобилизованной макрогетероциклической молекулы и уменьшением макрогетероциклического π -электронного экранирования. Однако исключить возможности включения молекул гемина в каркас кремнезема нельзя, так как данный процесс всегда имеет место при гидролитической поликонденсации, но количество включенных в структуру кремнезема молекул гемина по данным термогравиметрического анализа не превышает 10 % от общего содержания гемина в гибридном материале.

Для корректности оценки фотокаталитических свойств гибридного материала были необходимы сведения о соотношении компонентов в составе материала. Ввиду того, что массовая доля макроцикла в гибридном материале значительно меньше доли полимерной матрицы кремнезема, использование термогравиметрического метода для определения состава гибридного материала не позволит определить состав с требуемой точностью. Для решения этой проблемы нами предложен метод, позволяющий оценивать количество макрогетероцикла по содержанию ионов металла в гибридном материале. Из гибридного материала по указанной выше методике

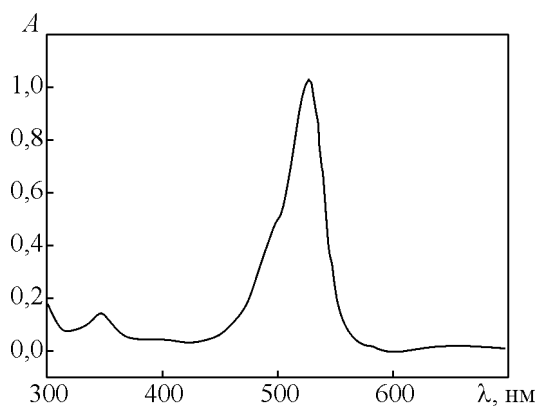


Рис. 5. ЭПС родамина бж в водно-щелочном растворе pH=11.

выделяли катион металла, проводили полярографический анализ и пересчет на исходную массу макрогетероцикла в гибридном материале. В результате установлено, что содержание макрогетероцикла в выделенном гибридном материале в среднем составляет до 12 масс. %.

На следующем этапе работы оценивали фотокаталитические свойства гибридного материала на примере окисления родамина бж. Предварительные исследования устойчивости родамина бж к фотолизу показали, что краситель при облучении светом лампы G4 12V 20W в интервале времени от 20 до 120 мин остается стабильным, в ЭСП родамина бж в водно-щелочном растворе (pH = 11) регистрируются максимумы в области 350 и 550 нм (рис. 5). ЭПС родамина бж и гибридного материала частично перекрываются (рис. 6а). Основной вклад в поглощение в области 550 нм вносит родамин бж. При фотооблучении спектральная картина изменяется: наблюдается существенное уменьшение интенсивности поглощения полосы в области 550 нм. Интенсивность поглощения в дальневолновой области практически не изменяется, что свидетельствует о сохранении качественного и количественного состава гибридного материала. Поскольку в водно-щелочных растворах реализуется ассоциативное равновесие и молекулы гемина, входящие в состав димера не проявляют фотокаталитической активности в процессах окисления родамина бж, то для корректного сравнения фотокаталитической активности индивидуального и иммобилизованного гемина в растворе необходимо учитывать только мономерные формы гемина. Количество гемина в мономерной форме определяли с учетом константы димеризации гемина в основных средах [31 – 33] и соотносили с количеством гемина иммобилизованного на поверхности матрицы кремнезема. На рис. 6б представлена

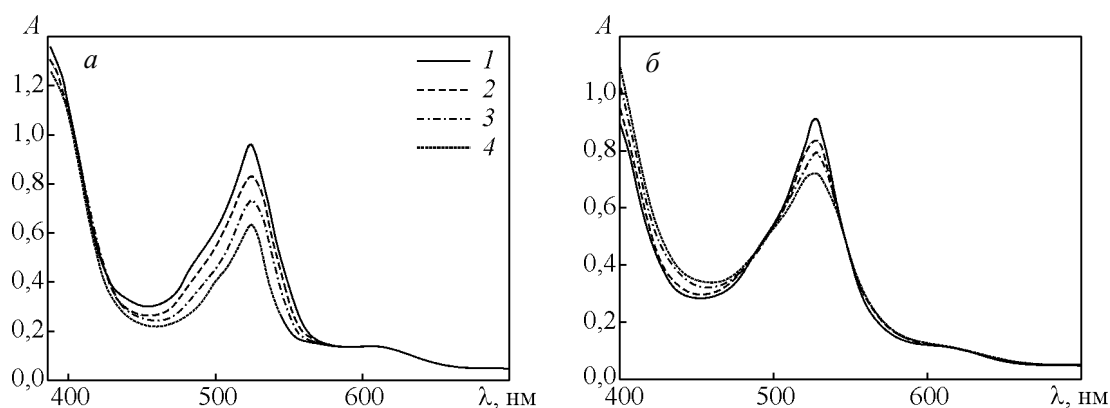


Рис. 6. ЭПС в водно-щелочном растворе pH=11 при облучении (лампа G4 12V 20W): 1 – без облучения, 2 – 20 мин, 3 – 40 мин, 4 – 60 мин, гибридного материала и родамина бж (а), гемина и родамина бж (б).

спектральная картина облучения раствора, содержащего гемин и родамин бж. Сравнение спектров рис. 6а и 6б показывает, что при использовании в качестве фотокатализатора гемина изменения, связанные с деструкцией родамина бж (область 550 нм) значительно меньше, чем в случае гибридного материала. С учетом коэффициентов молярной экстинкции родамина бж [34] рассчитано, что, если в качестве фотокатализатора используется гибридный материал, деструкция родамина бж протекает за 20 мин на 15%, в то время как при использовании гемина аналогичные изменения происходят за 40 мин. Вероятно, большая фотокаталитическая активность синтезированного гибридного материала обусловлена более эффективным накоплением энергии фотовозбуждения, за счет расширения диапазона фотоактивации от УФ (за счет кремнеземной матрицы) до видимой области (за счет иммобилизованного железопорфирина). Перспективным представляется проведение дальнейших исследований по оценке эффективности фотокаталитического действия гибридных материалов при их фотоактивации монохроматическим светом различной энергии.

Выводы

Синтезирован гибридный материал, содержащий в своей структуре полимерный диоксид кремния и железопорфирин. Показано, что иммобилизация макроциклического соединения происходит на поверхности матрицы диоксида кремния за счет связывания гидроксильных групп кремнийорганического соединения и карбоксильных групп железопорфирина. Впервые экспериментально установлено, что синтезированный материал обладает более высокой фотокаталитической активностью, по

сравнению с индивидуальным металлопорфирином при окислении родамина бж, что открывает возможности для его использования в качестве фотокатализатора окислительных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 13-03-00615-а.

Литература

1. Borissevitch I. E., Gandini S. C. Photophysical studies of excited-state characteristics of meso-tetrakis(4-N-methylpyridinium)porphyrin bound to DNA. *J. Photochem. Photobiol. B.: Biol.*, 1998, v. 43, p. 112 – 120.
2. Nas A., Fandakli S., Kantekin H., Demirbas A., Durmus M. Novel organosoluble metal-free and metallophthalocyanines bearing triazole moieties: Microwave assisted synthesis and determination of photophysical and photochemical properties. *Dyes and Pigments*, 2012, v. 95, no. 1, p. 8 – 17.
3. Pu S., Wang R., Liu G., Liu W., Cui S., Yan P. Photochromism of new unsymmetrical diarylethene derivatives bearing both benzofuran and thiophene moieties. *Dyes and Pigments*, 2012, v. 94, no. 2, p. 195 – 206.
4. Hirano T., Yui T., Okazaki K., Kajino T., Fukushima Y., Inoue H., Torimoto T., Takagi K. Photo-induced electron migrations in the nano-cavities of mesoporous silica sensitized by a cationic porphyrin dye. *J. Nanosci Nanotechnol.*, 2009, v. 9, no. 1, p. 495 – 500.
5. Kudinova N.V., Berezov T.T. Photodynamic Therapy of cancer: search for ideal photosensitizer. *Biochemistry Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 2010, v. 4, no. 1, p. 95 – 103.
6. Desroches M.-C., Bautista-Sanchez A., Lamotte C., Labeque B., Auchire D., Farinotti R., Maillard P., Grierson D. S., Prognon P., Kasselouri A. Pharmacokinetics of a triglucoconjugated 5,10,15-(meta)-trihydroxyphenyl-20-phenyl porphyrin photosensitizer for PDT. A single dose study in the rat. *J. Photochem. and Photobiol. B: Biol.*, 2006, v. 85, no. 1, p. 56 – 64.

7. Davia K., King D., Hong Y., Swavey S. A porphyrin–ruthenium photosensitizer as a potential photodynamic therapy agent. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, v. 11, no. 5, p. 584 – 586.
8. Camerin M., Magaraggia M., Soncin M., Jori G., Moreno M., Chambrier I., Cook M. J., Russell D. A. The in vivo efficacy of phthalocyanine-nanoparticle conjugates for the photodynamic therapy of amelanotic melanoma. *European Journal of Cancer*, 2010, v. 46, p. 1910 – 1918.
9. Chunhui Xia, Yu Wang, Wei Chen, Wenxue Yu, Baiqi Wang, Tao Li. New hydrophilic/lipophilic tetra- α -(4-carboxyphenoxу) phthalocyanine zinc-mediated photodynamic therapy inhibits the proliferation of human hepatocellular carcinoma bel-7402 cells by triggering apoptosis and arresting cell cycle. *Molecules*, 2011, v. 16, no. 2, p. 1389 – 1401.
10. Шарипов А. Х. Полифталоцианины металлов как катализатор окисления меркаптанов. Катализ в промышленности, 2008, № 4, с. 18 – 26.
11. Chatti I., Ghorbel A., Grange P., Colin J. M. Oxidation of mercaptans in light oil sweetening by cobalt(II) phthalocyanine–hydrocalcite catalysts. *Catalysis Today*, 2002, v. 75, p. 113 – 117.
12. Вашурин А. С., Пуховская С. Г., Семейкин А. С., Голубчиков О. А., Каталитические свойства кобальтового комплекса тетратозилата мезо-тетракис(4-метилпиридилий)порфирина в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия. *Макрогетероциклы*, 2012, т. 5, № 1, с. 72 – 75.
13. Plev V., Mihaylova A., Bilyarska L. Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes. *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 2002, v. 184, p. 121 – 123.
14. Plev V., Pleva A., Dimitrov L. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cobalt(II)phthalocyanine complexes intercalated in layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General.*, 1995, v. 126, p. 333 – 335.
15. Lebedeva N. Sh. Aggregation properties of water-soluble metal phthalocyanines: effect of ionic strength of solution. *Russian Chemical Bulletin.*, 2004, v. 53, no. 12, p. 2674 – 2683.
16. Lebedeva N. Sh., Kumeev R. S., Al'per G. A., Parfenyuk E. V., Vashurin A. S., Tararykina T. V. Dimerisation and coordination properties of zinc(II)tetra-4-alkoxybenzoyloxi-phthalocyanine in relation to DABCO in *o*-xylene and chloroform. *J. Solution Chem.*, 2007, v. 36, no. 6, p. 793 – 801.
17. Вашурин А. С., Лебедева Н. Ш., Вьюгин А. И., Тарарыкина Т. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. Димеризация медь(II)тетра-4-аоксibenзоилксифталоцианина в бензоле, *o*-ксилоле и хлороформе. *Известия ВУЗов Химия и химическая технология*, 2009, т. 52, № 8, с. 46 – 50.
18. Hiroaki I., Yutaka K., Youichi O., Harumi F., Tamotsu S. The syntheses of amphiphilic antimony(V)-phthalocyanines and spectral investigation on their aggregation behaviors in aqueous and non-aqueous solutions. *J. Inorg. Biochem.*, 2012, v. 111, p. 91 – 98.
19. Sorokin A. B., Tuel A. Heterogeneous oxidation of aromatic compounds catalyzed by metallophthalocyanine functionalized silicas. *New J. Chem.*, 1999, v. 23, p. 473 – 476.
20. Wenwen T., Jianping L., Huangxian J. Noncovalent nanoassembly of porphyrin on single-walled carbon nanotubes for electrocatalytic reduction of nitric oxide and oxygen. *Electrochem. Commun.*, 2008, v. 10, p. 766 – 769.
21. Ribeiro S. M., Serra A. C. Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, v. 326, p. 121 – 127.
22. Trytek M., Fiedurek J., Lipke A., Radzki S. Porphyrins incorporated to SiO₂ gels as fluorescent materials and efficient catalysts in biomimetic photocatalytic systems. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, v. 51, no. 3, p. 272 – 286.
23. Rezaefard A., Jafarpour M., Naeimi A., Mohammadi K. Highly selective aqueous heterogeneous oxygenation of hydrocarbons catalyzed by recyclable hydrophobic copper (II) phthalocyanine nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, v. 357, p. 141 – 147.
24. Hench L., West J. *The Sol-Gel Process*. Chem. Rev., 1990, v. 90, p. 33 – 72.
25. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд. Саратовского университета, 1977, 177 с.
26. Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Khlebtsov N. G. Determination of the size, concentration, and refractive index of silica nanoparticles from turbidity spectra. *Langmuir*. 2008, v. 24, p. 8964 – 8970.
27. Лебедева Н. Ш., Якубов С. П., Кинчин А. Н., Вьюгин А. И. Программно-аппаратный комплекс для измерения сигналов дериватографа 1000D и компьютерная обработка данных термогравиметрического анализа. *Журн. Физ. Химии*, 2005, т. 79, № 5, с. 958 – 963.
28. Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. *Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния*. М.: Наука и техника, 1985, 415 с.
29. Iler R. I. *The chemistry of silica*, A Wiley Interscience Publication, New York 1979, 250 p.
30. Аскаров К. А., Березин Б. Д., Евстегнеева Р. П. *Порфирины: структура, свойства, синтез*. М.: Наука, 1985, 333 с.
31. Falk J. E. in *Porphyrins and metalloporphyrins*. Ed. by Smith K. M. New York: Elsevier, 1975, 910 p.
32. Vippegunta S. R., Dorn A., Ridley R. G., Vennestorm J. L. Characterization of chloroquine-hematin mu-oxo dimer binding by isothermal titration calorimetry. *Biochim. Biophys. Acta.*, 2000, v. 1475, p. 133 – 140.
33. Hirohisa N., Hitoshi W. Formation and interfacial adsorption of the [μ]-oxo dimer of (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)iron(III) in dodecane/aqueous acid systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, v. 94, p. 247 – 252.
34. Gordeeva Yu. A., Saletskii A. M. Effect of pore sizes in silicate glass on the degree of association of dye molecules. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2006, v. 73, p. 924 – 927.

Статья поступила в редакцию 8.11.2012 г.

Ваишурин Артур Сергеевич — ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области химии координационных соединений и материалов на их основе. E-mail: asv_87@mail.ru.

Губарев Юрий Александрович — ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области синтеза гибридных материалов. E-mail: gua@isc-ras.ru.

Лебедева Наталья Шамильевна — ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физической химии растворов макрогетероциклических соединений. E-mail: nsl@isc-ras.ru.

Вьюгин Анатолий Иванович — ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области физической химии растворов макрогетероциклических соединений. E-mail: aiv@isc-ras.ru.