

Приложение 1.

В течение всего отчетного периода проводилась активная совместная научная работа сотрудников физического факультета МГУ им. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ТвГУ, ТГТУ, академических институтов ИНЭОС РАН и ИК РАН. Выполнялись плановые научные исследования, а также исследования, финансируемые различными российскими и международными фондами (РФФИ, программа «Университеты России - Фундаментальная наука», ИНТАС и др.)

По материалам научных исследований было опубликовано 557 статей и 380 тезисов докладов.

По результатам научных исследований в течение отчетного периода было защищено 3 патента.

1. Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Башилов В.В., Семагина Н.В., Сульман М.Г. Способ получения линалоола. Патент РФ №2118953 зарегистрирован 20 сентября 1998 г.
2. Сульман Э.М., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Пирог Д.Н., Косивцов Ю.Ю., Демиденко Г.Н., Чернышов Д.М., Бузинова Н.А., Семагина Н.В. Способ гидрирования ацетиленовых спиртов. Патент РФ №2144020. Приоритет от 24.06.1998. Опубл.:Бюл. №1, 10.01.2000
3. Сульман Э.М., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Валецкий П.М., Бронштейн Л.М., Даванков В.А., Цюрупа М.П., Сидоров С.Н., Кирсанов А.Т., Сидоров А.И., Сульман М.Г. Способ получения 2-кето-L-гулоновой кислоты окислением L-сорбозы. Заявка на патент РФ №99111537/04. Приоритет от 01.06.1999.

В 1997 - 2000 г. научная работа Центра велась по следующим основным направлениям:

1). Ассоциирующие полимеры (теория, эксперимент).

Ассоциирующие полимеры - это макромолекулы, содержащие сильно притягивающиеся группы. Вследствие притяжения эти группы могут агрегировать, образовывать мультимлеты различной морфологии. Ассоциирующие полимеры в настоящее время активно используются в химической, косметической, пищевой и др. промышленности как загустители, стабилизаторы коллоидных дисперсий и т.д. Большинство используемых в промышленности ассоциирующих полимеров являются полиэлектролитами.

Теория. Впервые была предложена теория ассоциирующих полиэлектролитов. Исследовано набухание физического геля, образованного из макромолекул ассоциирующего полиэлектролита в супернатанте собственного полимера. Показано, что область сосуществования физического геля с супернатантом растет по мере увеличения степени ионизации полимера и сужается при уменьшении силы притяжения между ассоциирующими звеньями (совместная работа ИНЭОС РАН и МГУ). Обнаружено, что при добавлении низкомолекулярной соли в растворитель тенденция к образованию физического геля усиливается, а сам гель поджимается. Развита теория фазового равновесия в растворах ассоциирующих полиэлектролитов с учетом возможности образования в растворе как термодинамически стабильных кластеров цепей, имеющих конечный размер, так и макроскопического кластера - физического геля. Показано, что при некоторых концентрациях полимера в растворе доминируют кластеры оптимального размера. Изучен механизм, приводящий к стабилизации таких кластеров. Изучена стабилизация кластеров конечного размера как внутри одной макромолекулы (ожерельеподобная конформация), так и при агрегации нескольких цепей в растворах ассоциирующих полиэлектролитов. Предсказан новый эффект термообратимого аномального гелеобразования в таких растворах, когда физический гель может формироваться при уменьшении числа ассоциирующих групп.

Эксперимент. Впервые методами флуоресцентной и ЯМР спектроскопии исследована гидрофобная агрегация в системах с конкуренцией гидрофобных и электростатических взаимодействий. Объектами исследования служили ассоциирующие полиэлектролиты различной химической природы (производные полиакриламида, полиакриловой кислоты, хитозана). Показано, что низкомолекулярная соль вызывает рост размера гидрофобных агрегатов, но мало влияет на концентрацию этих агрегатов. Особенно сильное влияние оказывают соли с мультивалентными катионами, способные дополнительно сшивать полимерные цепи за счет взаимодействия с отрицательно заряженными звеньями. В ассоциирующих полиэлектролитах, приготовленных из полимеров природного происхождения, обнаружено наличие двух различных типов гидрофобных агрегатов. Исследована природа этих агрегатов (совместная работа МГУ, ИНЭОС РАН и ИК РАН).

Конформационные изменения и образование межмолекулярных кластеров термочувствительного полимера исследованы методами малоуглового нейтронного рассеяния и динамического

светорассеяния. Определены условия образования межмолекулярных кластеров.

2) Полиэлектrolитное и иономерное поведение макромолекул (теория, эксперимент).

Полиэлектrolиты – это макромолекулы, несущие некоторую долю ионогенных групп, которые в полярных растворителях способны диссоциировать с образованием заряженной полимерной цепи (макроиона) и низкомолекулярных контрионов. В неполярных средах контрионы оказываются связанными с зарядами сетки – это иономерный режим. Полиэлектrolиты широко встречаются в живой природе. Достаточно сказать, что полиэлектrolитами являются белки и нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК). К полиэлектrolитам также относятся и многие синтетические полимеры, используемые в настоящее время в химической промышленности.

Теория. Теоретически исследовано поведение линейных полиэлектrolитных цепей и микрогелей различной молекулярной массы в разбавленных растворах с учетом образования ионных пар и возможности выхода противоионов во внешний раствор. Построена теория набухания и коллапса полиамфолитов в разбавленных растворах. Построена теория набухания и коллапса одиночной полиэлектrolитной макромолекулы в растворах соли с учетом того, что часть контрионов макромолекулы может покидать объем. Построена фазовая диаграмма состояний полиэлектrolитной макромолекулы в переменных качество растворителя / концентрация соли. Показано, что полный заряд макроиона в этом случае является немонотонной функцией концентрации соли. Это означает, что электрофоретическая подвижность полиэлектrolитной макромолекулы также может изменяться также немонотонным образом с ростом концентрации соли.

Эксперимент. Исследована структура агрегатов жесткоцепного полиэлектrolита полифениленсульфоната в водных растворах и в набувшем в воде полимерном геле. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что агрегаты имеют цилиндрическую форму, их агрегационное число и радиус инерции одинаковы в воде и в набувшем геле. Однако в геле несмотря на его неоднородную структуру структурный пик агрегатов более узкий, что указывает на более совершенную организацию агрегатов в геле. Используя метод вариации контраста, было исследовано рассеяние нейтронов от самого геля. Показано, что гель, содержащий жесткоцепной полиэлектrolит,

более однороден, чем гель в отсутствие полиэлектролита.

3) Комплексы сетчатых и линейных полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами (ПАВ), глинами и противоположно заряженными макромолекулами (теория, эксперимент).

Известно, что полиэлектролитные макромолекулы чрезвычайно чувствительны к изменению внешних условий. Гели, образованные из полиэлектролитных макромолекул, называются восприимчивыми гелями и широко используются, в частности, для очистки сточных и питьевых вод от поверхностно-активных веществ и других вредных примесей. Комплексы гелей с ПАВ, глинами, противоположно заряженными макромолекулами служат для создания новых композитных материалов.

Теория. Проанализированы возможности получения термодинамически устойчивых многослойных комплексов поликатионов и полианионов. Теоретически получены условия образования таких комплексов.

Исследовано мицеллообразование в растворах блоксополимеров с полиэлектролитными и гидрофильными блоками и противоположно заряженных линейных полимеров.

Эксперимент. Изучено гелеобразование и конформационное поведение полиэлектролита природного происхождения - каррагенана в присутствии противоположно заряженного ПАВ.

Исследовано влияние природы низкомолекулярных ионов на состав и структуру комплексов полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВ. Впервые показано, что комплексы полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВ реагируют друг с другом. При этом образуются новые комплексы между противоположно заряженными ПАВ.

Исследовано влияние предистории гелей на свойства композитов глинистых минералов и полиакриламидных гелей. Обнаружен новый эффект чувствительности набухания композитов к ультразвуку.

Изучены особенности адсорбции гигантской T4 ДНК на поверхности катионного геля. Показано, что адсорбция в значительной степени определяется состоянием поверхности геля и размером гелевых частиц.

Изучено образование, морфология и стабильность металлических наночастиц, синтезированных в мицеллярных растворах блоксополимеров. Разработаны пути контроля морфологии

образующихся металлических наночастиц (совместная работа МГУ, ИНЭОС).

4) Инженерия сополимеров

В последнее время большое внимание уделяется исследованию функциональных полимеров, наиболее эффективным образом решающих те или иные задачи в живой клетке или искусственных полимерных системах. Одно из наиболее оригинальных направлений исследований в этой области – компьютерный «синтез» последовательностей АВ сополимеров посредством специфического окрашивания предварительно скомпактизованных макромолекул - активно развивается на физическом факультете МГУ и в Тверском Государственном Университете.

В компьютерном эксперименте продолжено исследование различных моделей АВ-сополимеров с конформационно-зависимой первичной структурой. Изучены свойства сополимеров с первичными последовательностями типа мембранного белка и типа белка с активным центром. Выявлено наличие дальних корреляций в расположении звеньев вдоль по цепи в этих моделях и показано отличие этих корреляций от других модельных сополимеров аналогичного типа.

Рассмотрены статистические свойства первичных последовательностей белковоподобных сополимеров, состоящих из мономерных звеньев двух типов: гидрофобных и полярных. Показано, что такие последовательности показывают корреляции на больших дистанциях, которые могут быть описаны статистикой Леви-флайта.

Исследованы конформационные свойства гребнеобразных макромолекул с притягивающимися мономерными звеньями боковых цепей. Показано, что с ростом энергии притяжения мономерных звеньев боковых цепей макромолекула поджимается и претерпевает резкий переход клубок-глобула в узкой области значений параметра ϵ_{ss} . Величина ϵ_{ss} , при которой наблюдается коллапс, смещается в область меньших значений ϵ_{ss} с ростом степени полимеризации боковых цепей n и увеличивается по мере роста расстояния между пришивкой боковых цепей m . Методом построения гистограмм распределения макромолекул по среднеквадратичному радиусу инерции было показано, что переход клубок-глобула гребнеобразных макромолекул является фазовым переходом первого рода. Переход клубок-глобула в таких макромолекулах сопровождается агрегацией звеньев привесок в мицеллы с различными агрегационными числами. В результате глобула гребнеобразной макромолекулы имеет сложную

структуру. При относительно небольших степенях полимеризации основной цепи N практически все звенья боковых цепей входят в одну и ту же мицеллу. Центральная часть такой глобулы – это сферическое ядро, образованное звеньями боковых цепей, а основная цепь расположена на поверхности этого сферического ядра. При высоких степенях полимеризации основной цепи боковые цепи внутри глобулы формируют несколько плотных сферических ядер, а основная цепь извивается по поверхности этих ядер и между ними. Среднее агрегационное число кластера $\langle M \rangle$ внутри гребнеобразного сополимера растет с ростом степени полимеризации цепи при невысоких значениях N и практически не зависит от N в случае длинных макромолекул. Режим микрофазного расслоения внутри глобулы гребнеобразного сополимера является промежуточным между режимами сильной и сверхсильной сегрегации.

5) Полимеры в сверхкритическом растворителе.

Сверхкритический растворитель – это растворитель, находящийся по температуре и давлению выше критической точки перехода пар-жидкость. Сверхкритический растворитель обладает рядом уникальных свойств. В последнее время он активно применяется в качестве экологически чистого растворителя для полимерных макромолекул и среды для их синтеза. Синтез веществ в сверхкритических растворителях называется «зеленой химией».

Эксперимент. Синтезированы методом свободно радикальной полимеризации в сверхкритической углекислоте полиакрилонитрилы, которые оказались частично кристаллическими и не растворимыми в ДМФА. Импрегнирован в полиарилат ДВ представитель нового класса хелатных комплексов - перфториминат меди и получен металлополимерный нанокомпозит. Полипиррол и полиакриловая кислота синтезированы в растворе двуокиси углерода в сверхкритических условиях. Методом диффузии мономера – «гостя» в матрицу полимера – «хозяина» с последующей полимеризацией мономера получены новые композиты полипиррола и полиакриловой кислоты с микропористым полиэтиленом высокой плотности. Исследованы электропроводящие и ионнообменные свойства материалов. Показано, что полиакрилонитрил, синтезированный в сверхкритическом CO_2 обладает более высокой стереорегулярностью и меньшей склонностью давать агрегаты в растворе по сравнению с коммерческим полимером, синтезированным в обычных условиях. Создана новая методика исследования набухания полимеров в сверхкритической двуокиси углерода с визуализацией набухающего

объекта на мониторе компьютера с помощью специально разработанной программы, а также адекватные методы расчета коэффициентов диффузии и равновесных степеней набухания. Указанные характеристики измерены для ряда коммерческих полимеров.

Компьютерное моделирование. Был составлен пакет программ, позволяющий исследовать поведение полимерных систем вблизи критической точки растворителя.

Было показано, что конформационное поведение линейных макромолекул существенно зависит от близости растворителя, в котором набухает цепь, к его критической точке. В окрестности критической точки растворителя существует интервал температур, где макромолекула сокращает свои размеры. Степень этого сокращения растет по мере увеличения степени полимеризации макромолекулы и практически не зависит от плотности растворителя. В случае притяжения между мономерными звеньями цепи и частицами растворителя макромолекула в окрестности критической точки претерпевает переход клубок-глобула-клубок.

Процесс ассоциации дифильных макромолекул, помещенных в сильно флуктуирующий около критический растворитель, зависит не только от силы притяжения между стикерами, но и от качества и состояния растворителя. При понижении температуры среднее агрегационное число таких систем может изменяться немонотонным образом.

б). Жидкокристаллические неорганические полимерные системы

Жидкие кристаллы – это конденсированные системы с ориентационным и частично трансляционным упорядочением. Они широко применяются в промышленности для создания элементов управления оптическим излучением и отображения информации. В последнее время особое внимание уделяется жидким кристаллам, образованным неорганическими высокодисперсными золями, в которых структурными единицами являются не отдельные молекулы, а агрегаты или микрокристаллики.

Впервые получены золи V_2O_5 /вода, проявляющие свойства нематической фазы. Обнаружено влияние на них магнитного поля. Впервые экспериментально обнаружено, что магнитное поле вытягивает нематические капли. Определена константа упругости в этой системе на основании измерения порогового поля Фридерикса. Предложена модель веретенообразных капель нематической фазы, сосуществующей с изотропной фазой. На основе предложенной

модели экспериментально определено отношение главных констант упругости. Экспериментально измерено поверхностное натяжение на границах этих капель. Разработана теория этого явления.

7). Исследование различных катализаторов для разработки научных основ получения полупродуктов синтеза витаминов и лекарственных веществ.

1) Создание и исследование новых металлополимерных систем, которые могут быть каталитически активными и селективными, как в гомогенных, так и в гетерогенных реакциях гидрирования.

Результатом работы является:

- выбор оптимальных условий (условий достижения максимальной селективности при достаточно высокой активности) селективного гидрирования ацетиленовых спиртов на гомогенном и гетерогенном Pd-содержащем полимерном катализаторе при варьировании концентраций, температуры, растворителя, частоты перемешивания;
- изучение кинетики реакции;
- исследование каталитических систем с помощью физико-химических методов анализа;
- изучение возможности ультразвуковой активации Pd-полимерных катализаторов;
- проведение математическое моделирование по кинетическим данным;
- предложение механизмов протекания процесса на гетерогенном и гомогенном катализаторах.

2). Исследование катализатора на основе сверхсшитого полистирола в процессе окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты.

Результатом работы является:

- подбор оптимальных условий окисления на Pt-содержащем сверхсшитом полистироле (селективность - 98%);
- изучение кинетики процесса;
- исследование каталитической системы с помощью физико-химических методов анализа;
- изучение возможности ультразвуковой активации катализатора;

- проведение математического моделирования по кинетическим данным.

3). *Исследование палладий содержащего катализатора на основе сверхшистого полистирола в процессе гидрирования ацетиленовых спиртов.*

Результатом работы является:

- подбор оптимальных условий окисления на Pd-содержащем сверхшистом полистироле (селективность - 98 - 99%);
- изучение кинетики процесса;
- исследование каталитической системы с помощью физико-химических методов анализа;
- проведение математического моделирования по кинетическим данным.

8) *Изучение наливных пленок и пленок Ленгмюра-Блоджетт*

Наливные пленки, полученные посредством высаживания молекул на поверхности стекла, в последнее время активно изучаются. Оказалось, что такие пленки чрезвычайно газо- и светочувствительны. Свойства таких пленок в ряде случаев отличаются от свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Изучались наливные пленки и пленки Ленгмюра-Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ), претерпевающие сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода типа порядок–беспорядок. Исследованы спектры флуоресценции молекул красителей, адсорбированных в пленках полимера. Обнаружено влияние структуры пленок, а также сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода в пленке на положение максимума, степень поляризации и неоднородное уширение спектров флуоресценции красителя. Помимо основного сегнетоэлектрического перехода оптическими методами изучен структурный переход, имеющий место только в тонких ЛБ пленках. Впервые открыт эффект фотосенсибилизации фазового перехода первого рода в пленках поливинилиденфторида с внедренными молекулами органического красителя. Спектры флуоресценции молекул красителей, адсорбированных на поверхности, являются чувствительным индикатором ее зарядового состояния. На этом основан метод молекулярных зондов. В основе метода лежит

измерение четырех групп параметров: 1) штарковского сдвига максимума в спектре люминесценции, дающего информацию о локальных полях в поверхностной фазе; 2) тушения интенсивности люминесценции, связанного с переносом энергии от возбужденных молекул в подложку; 3) неоднородного уширения спектральных линий, отражающего зарядовую и геометрическую неоднородность поверхности; 4) изменение степени поляризации флуоресценции. Мы применили этот метод для исследования тонких полимерных пленок созданных по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Используя этот метод мы имели возможность узнать как матрица полимера изменяет свойства красителя во время исследуемого фазового перехода и получить детальную информацию об особенностях этого перехода. Исследования проводились на образцах, изготовленных на стеклянных подложках. Пленки состояли из сополимера VDF/TrFE (70:30 мол%), представляющего собой цепочку $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ $(-\text{CHF}-\text{CF}_2-)_m$, содержащую соответственно n и m мономеров. Слои сополимера (от 5 до 40 монослоев для различных образцов) наносились по методу Ленгмюра-Шефера. Мономолекулярные слои переносились на подложку с поверхности воды при комнатной температуре. Поверхностное давление составляло 5 мН/м. В этих условиях формируется плотноупакованный монослой β -фазы сополимера толщиной 0,5 нм. Толщина полученных пленок составляла от 2,5 до 20 нм.

Спектры флуоресценции изучались на пленках сополимера в которые из спиртового раствора концентрацией 10^{-3}M наносился краситель родамин 6Ж (Р6Ж) или антрацен. Регистрация спектров проводилась с помощью автоматизированного спектрофлуориметра на базе двойного монохроматора МДР-6. Образцы освещались ксеноновой лампой ДКСЛ-1000 через светосильный монохроматор МДР-12 или аргоновым лазером с длиной волны возбуждения 488 нм. Возбуждение свечения при поляризационных измерениях производилось также линейно поляризованным светом аргонового лазера.

Получены следующие оригинальные результаты:

- Экспериментально показано влияние «низкотемпературной» ($T \sim 200\text{C}$) структурной перестройки в ультратонких ЛБ пленках сегнетоэлектрического сополимера на его оптические и адсорбционные характеристики. Определено изменение локальных полей при данной конформационной перестройке.
- С помощью флуоресцирующих молекул – зондов экспериментально определено обусловленное спонтанной поляризацией локальное электрическое поле в ЛБ пленках сегнетоэлектрического сополимера ПВДФ. Измеренное

значение составляет $\sim 4 \cdot 10^9$ В/м.

- Изучен механизм индуцированной оптической анизотропии, основанный на учете взаимодействия возбужденных молекул адсорбированных красителей с анизотропным молекулярным полем среды. Выявлены основные закономерности в поляризационных характеристиках флуоресценции красителей-зондов адсорбированных в сегнетоэлектрическом сополимере ПВДФ. Согласно осцилляторной модели Левшина-Перена вычислен угол между диполями, ответственными за поглощение и излучение красителя.
- Изучены особенности неоднородного уширения спектров флуоресценции молекул-зондов адсорбированных в структурах, претерпевающих конформационные изменения. Проведено количественное описание изменений гетерогенности в исследуемых пленках.

9). Моделирование процессов структурообразования в биологических системах и разработка новых подходов к созданию функциональных супрамолекулярных наноструктур и новых нанофазных материалов. Исследование процессов взаимодействия мультивалентных катионов металлов с модельными и биологическими мембранными и полимерными системами.

Мультивалентные катионы в достаточно высоких концентрациях присутствуют в живой клетке и оказывают значительное влияние на поведение полиэлектролитных макромолекул. Однако, механизм взаимодействия катионов с противоположно заряженными полимерными макромолекулами, в том числе с полимерами, адсорбированными на плоской поверхности не ясен до сих пор.

Проведено экспериментальное исследование взаимодействия полианионов (полистиролсульфонат, полиакриловая кислота) с трехвалентными редкоземельными катионами (гадолиний, эрбий, неодим) и путем чередующейся послойной адсорбции катиона и полианиона получены соответствующие катион-содержащие полимерные тонкопленочные структуры на твердотельной подложке. Получены и исследованы полимерные материалы, содержащие рекордное количество катионов металлов, в частности, редкоземельных металлов.

Проведено исследование обнаруженного нами эффекта влияния природы аниона на физико-химические свойства ленгмюровского

монослоя на поверхности жидкой фазы, содержащей катионы редкоземельных металлов (гадолиния, гольмия, эрбия и др.). Установлено, что с природой аниона коррелируют также структура (исследовалась методом малоуглового рентгеновского рассеяния, АФМ, СТМ) и свойства соответствующих мультислойных ленгмюровских пленок. Построена термодинамическая модель, позволяющая количественно описать изменения состояния ленгмюровского монослоя в процессе адсорбции на его поверхность трехвалентных редкоземельных катионов. Гадолиний-содержащие ленгмюровские пленки исследованы методом ЭПР, а также нелинейно-оптическими методами. Полученные результаты позволили определить диэлектрическую проницаемость пленок, а также указывают на наличие магнитного упорядочения в полученных квазидвумерных металлоорганических наноструктурах.

10). Нанокластерные наноструктуры для наноэлектроники и нанотехнологии.

Проведено систематическое исследование эффектов управляемого дискретного туннелирования, обусловленных квантовыми эффектами дискретности электронных уровней и кулоновскими зарядовыми эффектами, в планарных мономолекулярных структурах (ленгмюровских пленках), содержащих различные металлоорганические молекулярные карбонилфосфиновые платиновые кластеры. На всех кластерах продемонстрированы режимы работы одноэлектронного туннельного транзистора при комнатной температуре.

11). Биоминерализация и новые подходы к управляемому синтезу наночастиц.

Разработана оригинальная методика синтеза металлсодержащих наночастиц в ленгмюровском монослое на границе раздела газовой и водной фаз и получения планарных наноструктур на твердотельных подложках, содержащих отдельные наночастицы и ансамбли наночастиц. Методом ЭПР получены данные о наличии магнитного упорядочения ферромагнитного типа в полученных мультислойных пленках, содержащих синтезированные частицы. С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии впервые установлен эффект влияния внешнего магнитного поля на форму наночастиц, синтезируемых в смешанном ленгмюровском монослое стеариновой кислоты и пентакарбонила железа на границе раздела газ/вода под

действием ультрафиолетового излучения.

12) Синтез новых полимеров

Создание новых полимерных веществ, с заданными физическим и химическими свойствами, необходимо для нужд современной промышленности. В течение отчетного периода нами был синтезирован целый ряд новых веществ.

Были синтезированы амфифильные полимеры, имеющие повышенную эмульгирующую способность, благоприятствующую образованию микрокапсул. Впервые синтезированы полимеры на основе полиариленэфиркетонов с реакционноспособными боковыми группами перспективные при использовании в качестве скрытых полиэлектролитов. Синтезированы новые имеющие повышенную термостойкость полимеры на основе метилметакрилата, модифицированного фторированными ароматическими полиамидами.

Был осуществлен синтез и исследована структура и свойства новых полипиридилфениленовых дендримеров различных генераций, а также получены новые гибридные (дендример-металл) наноструктуры с использованием ионов металлов переходных групп. Были исследованы металлические наночастицы с полупроводниковыми, магнитными свойствами, а также частицы благородных металлов.

13) Построение теория структурных фазовых переходов в сложных полимерных системах.

Впервые проведено вычисление структурных характеристик гель-фракции и проанализирован переход клубок-глобула для длинной полимерной цепи в ассоциирующем растворителе. Показано, что термодинамические особенности золь-гель перехода в таком растворителе приводят к новому фазовому переходу глобула-глобула. Рассчитаны фазовые диаграммы для так называемой p -кластерной модели агрегации де Жена. Развита теория структурных фазовых переходов в полидисперсных полиблочных АВ блоксополимерах, а также в смесях АВС и АС блоксополимеров: построены фазовые диаграммы для ряда новых полиблочных АВ блоксополимеров (так называемых H - и π -блок сополимеров) а также проведен анализ условий возникновения ламеллярных структур с аномально большим периодом в смесях АВС и АС-блок сополимеров.

14). Исследование четвертичной структуры биомолекул в растворе с привлечением кристаллографической и другой априорной информации методами малоуглового рентгеновского рассеяния.

Известно, что доменное строение нативных белков в растворе может отличаться от их строения в кристалле. Это является одной из причин нередко наблюдаемых отклонений между экспериментальными данными малоуглового рассеяния растворами белков и теоретическими кривыми интенсивности, рассчитанными из кристаллографических моделей.

В данной работе проведено исследование структуры ряда биополимеров с известной кристаллографической структурой. Была предложена методика, позволяющая оценить степень расхождения в четвертичных структурах белков в растворе и кристаллах. Предложенная методика применена для моделирования ряда ферментов. В результате проведенного исследования для структур с менее компактным расположением доменов обнаружены существенно большие различия кристалл-раствор, чем для компактных белков.

Во всех совместных вышеперечисленных научно-исследовательских работах активное участие принимали аспиранты и студенты старших курсов УНЦ. Ряд полученных результатов вошел в диссертационные и дипломные работы, подготавливаемые или уже защищенные на кафедрах организаций – учредителей.