

**Российская Академия наук
Министерство науки и высшего образования РФ
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Под эгидой Научного совета РАН по физической химии
секция "Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем"**



**X Международная конференция по физической химии
краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов,
посвященная 300-летию Российской академии наук**

23 сентября – 27 сентября 2024 г.

Туапсе

УДК 544.23(063)
ББК 24.44я431
М43

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

**Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов:
X Международная конференция. 23-27 сентября, 2024. Сборник тезисов докладов.** – М.: ИФХЭ РАН, 2024. – 65с.

ISBN 978-5-00202-398-1

С 23 по 27 сентября 2024 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится X Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященная 300-летию Российской академии наук. Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, Министерство образования и науки РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева. Генеральным спонсором конференции выступает компания ООО «Лаб-тест». Проводится конференция под эгидой Научного совета РАН по физической химии, секция "Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем". Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 65 страниц, содержащий 50 работ, позволяет ознакомиться со всем спектром представленной на конференции научной информации. В издании опубликованы результаты исследований в таких областях химии краун-эфиров, порфиринов и фталоцианинов, как супрамолекулярная химия макроциклических соединений, их фото- и электрохимия, молекулярное распознавание, каталитические процессы, сенсорика, фотодинамическая терапия рака и другие, медицинские и биоэкологические применения. Обсуждаются современные направления дизайна и синтеза макрогетероциклических соединений, методы изучения свойств краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, а также подходы к их супрамолекулярной сборке.

Рецензионная комиссия:

Селектор С.Л., Райтман О.А.

Ответственный редактор:

Райтман О.А.

Редакционная коллегия:

Райтман О.А., Тюрин Д.Н.

Материалы конференции представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-00202-398-1

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2024.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва) – председатель
академик 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)
академик РАН Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН, Москва)
д.х.н., профессор РАН А.Г. Мажуга (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
академик РАН В.И. Минкин (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва)
академик РАН О.Г. Синяшин (ИОФХ РАН, Казань)
д.х.н. Щербина А.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Академик 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), 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), д.х.н., профессор О.А. Фёдорова (ИНЭОС РАН)

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (РХТУ, ИФХЭ РАН, Москва)-председатель
к.х.н. Колоколов Ф.А. (РХТУ, Москва)
к.х.н. Ключев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Морозов А.Н. (РХТУ, Москва)
Тюрин Д.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)

к.х.н. Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
Селивантеев Ю.М. (РХТУ, Москва)
Райтман Е.В. (РХТУ, Москва)
Спицын Н.Ю. (РХТУ, Москва)
Аракчеев А.В. (РХТУ, Москва)
Дегтярева В.А. (РХТУ, Москва)
Макшанова А.О. (РХТУ, Москва)

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛАНАРНЫЕ И ВЕЗИКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН¹

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*

Клеточные липидные мембраны представляют собой организованные жидкие структуры, в которых осуществляются фундаментальные жизненные процессы. Структурная и функциональная сложность клеточных мембран потребовала разработки широкого спектра модельных мембранных систем, которые, хотя и являются более простыми, но при этом сохраняют способность имитации наиболее важных свойств биологических мембран. Такие модели выступают в качестве ключевых элементов в актуальных исследованиях по созданию искусственных клеток, похожих на живые. Биомиметические липидные мембраны можно разделить на две основные категории: мембраны в растворе и мембраны на жидких и твердых поверхностях. Эти две категории липидных мембран требуют разных стратегий сборки и для исследования их свойств используются различные физические и химические методы. Модельные мембраны изучаются с помощью таких систем, как липосомы, мицеллы, бицеллы, монослои Ленгмюра, нанодиски фосфолипидных бислоев, черные липидные мембраны (BLM), липидные бислои на подложке (SLB), привязанные двухслойные липидные мембраны (tBLM), мембраны с полимерной подушкой и др.

Среди планарных моделей монослои Ленгмюра липидов на поверхности воды, представляющие собой прекрасную имитацию одного листка клеточной мембраны, успешно используются для изучения свойств биомембран, различных процессов, происходящих в этих организованных структурах и взаимодействий между их компонентами. Ранее при исследовании монослоев неионогенных поверхностно-активных веществ и холестерина мы продемонстрировали взаимосвязь этих планарных систем и везикулярных структур, что позволило разработать новые подходы к созданию эффективных наноносителей на основе ниосом.

В настоящей работе впервые монослои Ленгмюра неионогенных поверхностно-активных веществ на основе эфиров сорбитана и холестерина рассматриваются с позиций моделирования не только биомембран, но и самих липидов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-73-00037)

ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ НА ПРИМЕРЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ²

Брагина Н.А.¹, Савельева И.О.¹, Вяльба Ф.Ю.¹, Жданова К.А.¹

¹*МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: n.bragina@mail.ru*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой современный, быстро развивающийся терапевтический подход к лечению широкого спектра онкологических и других типов заболеваний благодаря своим уникальным свойствам, включая пространственно-временную избирательность, низкую системную токсичность, отсутствие резистентности и минимальную инвазивность [1]. Терапевтическая эффективность ФДТ во многом зависит от свойств используемых фотосенсибилизаторов (ФС), среди которых значимое место занимают природные и синтетические производные тетрапиррольного ряда – порфирины, хлорины, бактериохлорины, фталоцианины. Однако их использование зачастую ограничено гидрофобностью макроцикла, пролонгированной фоточувствительностью, неселективностью и низкими квантовыми выходами флуоресценции.

Усовершенствование характеристик фотодинамических агентов первого и второго поколения для терапии и диагностики имеют решающее значение для развития метода ФДТ. Основными целями разработки ФС третьего поколения являются снижение побочных эффектов в отношении здоровых тканей, улучшение фармакокинетических параметров и селективного накопления ФС в опухолях, сочетание фототерапии с диагностикой.

Повышение эффективности фотодинамических агентов может быть достигнуто за счет различных подходов и способов, и в этом отношении производные мезо-арилпорфиринов являются удобными синтетическими объектами для отработки таких стратегий, как конъюгация ФС с векторными нацеливающими молекулами (антителами, углеводами, аминокислотами, пептидами, низкомолекулярными соединениями); инкапсуляция ФС в наночастицы (липосомы, мицеллы и др.) для улучшения их растворимости и накопления в целевых участках опухоли; разработка агентов бинарного действия для комбинированной терапии и диагностики, создание антимикробных препаратов [2].

В докладе будут рассмотрены современные литературные данные в этой области, а также обсуждены результаты собственных экспериментальных исследований авторов по заявленной теме.

Литература

1. N. Alvarez, A. Sevilla Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 1023.
2. R. Wang, X. Li, J. Yoon. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 19543–19571.

² Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10176).

ГИБРИДНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛОКЛАТРОХЕЛАТЫ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ³

Дудкин С.В.¹, Волошин Я.З.^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д. 31

sdudkin@ineos.ac.ru

3d-Металл-центрированные тетрапирролокатрохелаты (фталоцианиinato- и порфириноклатрохелаты) являются гибридными политопными соединениями, молекулы которых содержат один или два металлотетрапиррольных апикулярных фрагмента, сшивающих три α -диоксиматных или три гетероциклооксиматных фрагмента образованного ими клеточного комплекса [1]. Разработанные стратегии их синтеза включают: (а) переметаллирование лабильных триэтилсурьмяных групп их (псевдо)макробициклических предшественников под действием металл(III, IV)фталоцианинатов или порфиринов, как кислот Льюиса [2 – 7, 9], (б) макробициклизацию их немакроциклических металлокомплексных предшественников [6 – 9] и (в) прямую одностадийную темплатную конденсацию хелатирующих α -диоксиматных (или гетероциклооксиматных) и тетрапиррольных сшивающих лигандных синтонов на матрице – ионе 3d-металла [6 – 11].

Будут представлены как известные, так и новые данные о молекулярном дизайне соединений этого типа и путях их получения, о пространственной и электронной структуре гибридных комплексов, а так же о достижениях и перспективах их практического использования в качестве (фото)катализаторов важных химических процессов [12].

Список литературы

- [1] Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. *Успехи химии*. **2021**, *90*, 895-1107.
- [2] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., et al. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 822-824.
- [3] Dudkin S.V., Erickson N.R., et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867-11882.
- [4] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., et al. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.
- [5] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., et al. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [6] Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A., et al. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5649-5659.
- [7] Chuprin A.S., Dudkin S.V., Belova S.A., et al. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 10863-10877.
- [8] Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., et al. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 3884-3895.
- [9] Dudkin S.V., Chuprin A.S., et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 293-303.
- [10] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S., et al. *Macroheterocycles*. **2018**, *11*, 418-420.
- [11] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., et al. *Macroheterocycles*. **2019**, *12*, 193-197.
- [12] Y.Z. Voloshin, S.V. Dudkin, S.A. Belova, et al. *Molecules*. **2021**, *26*, 336.

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №24-23-00323)

ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТА ПАЛЛАДИЯ(II): НЕОЖИДАННАЯ СТРУКТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ИМИДАЗОЛОМ, И ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА⁴

Жигилева Е.А.,¹ Енакиева Ю.Ю.,² Чернышев В.В.,^{1,2} Сенчихин И.Н.,¹ Мартынов А.Г.,² Демина Л.И.,² Стенина И.А.,³ Ярославцев А.Б.,³ Горбунова Ю.Г.,^{2,3} Цивадзе А.Ю.^{2,3}

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

² *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*

³ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия*

Пост-синтетическая модификация протон-проводящих металл-органических координационных каркасов (МОКП) путем загрузки в их поры и полости малых молекул, способных генерировать протоны, является эффективным подходом к созданию нового типа материалов с улучшенной ионной проводимостью. Ранее в нашей лаборатории был разработан эффективный подход к получению анионных МОКП на основе комплексов никеля(II) и палладия(II) с тетра-фосфонатофенил-замещенными порфиринами различного строения, обладающих высокими значениями протонной проводимости [1-3]. В данной работе впервые подобраны синтетические условия для получения нового электронейтрального МОКП на основе мезо-тетраakis(4-(фосфонатофенил))порфирината палладия(II), **IPCE-1Pd**, демонстрирующего умеренную протонную проводимость 2.6×10^{-4} С/см при 85 °С и 95% относительной влажности. Показано, что воздействие на полученный МОКП имидазола методом диффузии паров неожиданно привело к его полной структурной трансформации с образованием нового органического каркаса, стабилизированного водородными связями, **IPCE-1Pd_{Im}**, содержащего молекулы имидазола и имидазолят-анионы в качестве строительных единиц. Синтезированный материал демонстрирует высокую протонную проводимость 6.54×10^{-3} С/см при 85 °С и 95 % относительной влажности, что является одним из самых высоких показателей среди всех известных каркасов, стабилизированных водородными связями, на основе порфиринов.

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

[2] Enakieva Yu.Yu. et al. Chem.- A Eur.J., **2021**. 27 (5). 1598-1602.

[3] Enakieva Yu.Yu. et al. Dalt. Trans, **2021**. 50 (19). 6549-6560.

⁴ *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00516, <https://rscf.ru/project/23-23-00516/>.*

СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНОВ И ПОРФИРИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК⁵

Ермакова Е.В.¹, Харламова А.Д.², Абель А.С.²,
Бессмертных-Лемен А.Г.^{3,4}

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail: dr.evermakova@phychе.ac.ru*

²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1с3*

³*Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon, 9, Avenue Alain Savary, BP 47870, France*

⁴*ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France*

Флуоресцентные материалы широко используются во многих областях химической науки. Среди органических флуорофоров производные хиноксалинов и порфиринов, благодаря своим оптическим свойствам, представляют интерес в качестве основы для создания таких материалов.

Известно, что флуоресцентные свойства органических соединений крайне чувствительны к среде, в которой находится флуорофор. Это ограничивает возможность создания твердотельных систем на их основе. В связи с этим разработка подходов к созданию новых флуоресцентных твердотельных материалов на основе производных хиноксалинов и порфиринов является актуальной задачей. Одним из решений данной проблемы является формирование монослоев Ленгмюра на границе раздела воздух/вода с последующим их переносом на твердые подложки методом Ленгмюра–Блоджетт или Ленгмюра–Шефера. Такой подход позволяет контролировать ориентацию молекул и их оптические характеристики как в монослоях, так и в пленках на твердых подложках.

В данной работе на основе макроциклических производных 2,3-дифенилхиноксалина были созданы флуоресцентные тонкопленочные материалы, эмиссия которых вызвана агрегацией (AIE, aggregation induced emission), для визуального определения кислотности в газовой фазе.

Также была осуществлена управляемая латеральным сжатием супрамолекулярная сборка наноразмерных агрегатов на основе октазамещенных в β-пиррольное положение полифосфонатов порфиринового ряда на поверхности раздела воздух/вода с последующим их переносом на твердые подложки, что позволило создать тонкопленочный флуоресцентный сенсор для селективного обнаружения паров пиридина.

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 23-73-01159.

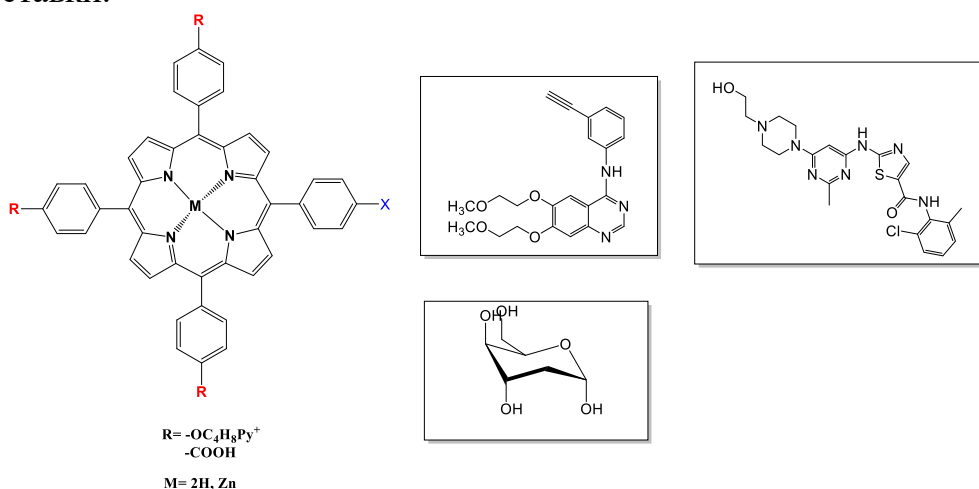
ПОРФИРИНЫ С НАЦЕЛИВАЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ФДТ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ⁶

Жданова К.А.¹, Бортневская Ю.С.¹, Захаров Н.С.¹, Усанёв А.Ю.¹,
Сукорева С.М.¹, Карпеченко Н.Ю.², Брагина Н.А.¹

¹МИРЭА - Российский технологический университет,
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: zhdanova_k@mirea.ru
²ФГБУ "НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина" Минздрава России,
Москва, Каширское ш., 23

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является альтернативой традиционным химиотерапевтическим методам лечения. Неинвазивный характер ФДТ и отсутствие общего токсического воздействия являются важными преимуществами данного метода по сравнению с традиционными методами лечения рака. Развитие метода тесно связано с разработкой новых высокоэффективных фотосенсибилизаторов (ФС) и разработке средств их направленной доставки в опухоль. Фотосенсибилизаторы являются популярными объектами для повышения эффективности данной терапии. В частности, повышение селективности доставки ФС к клеточным мишеням рассматривается как перспективный подход к улучшению ФДТ.

В работе рассматриваются ряд конъюгатов фотосенсибилизаторов на основе мезо-арилпорфиринов и нацеливающих агентов: 1) низкомолекулярных ингибиторов рецепторов эпидермального фактора роста и эндотелия сосудов (EGFR и VEGFR) - Эрлотиниба (Erlotinib), Дазатиниба (Dasatinib); 2) ингибитора гликолиза 2-дезоксиглюкозы. Предложен дизайн и синтетические подходы к получению конъюгатов. Так, нацеливающие агенты присоединены непосредственно к макроциклу, либо на удалении от него. Для полученных конъюгатов исследованы физико-химические свойства, биологическая активность, подобраны наноразмерные средства доставки.



⁶ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10176).

НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ РЕЗОРЦИНАРЕНА ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПАРАКВАТА⁷

Зиганшина А.Ю.¹, Шутова А.В.², Мансурова Э.Э.^{1,2},
Масленников А.А.², Антипин И.С.²

¹ *Институт органической и физической химии им. Арбузова ОСП ФИЦ
КазНЦ РАН*

² *Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет федеральный университет.
az@iopc.ru*

Гербицид паракват уже более пяти десятилетий используется для борьбы с однолетними и многолетними сорняками. Однако, несмотря на его пользу для сельского хозяйства, токсичность параквата для наземной и водной среды вызывает серьезные опасения. Паракват не разлагается быстро в окружающей среде и адсорбируется в глинистых почвах, что требует очистки земли от этого пестицида. Он представляет серьезную угрозу для здоровья живых организмов. Его высокая стойкость и отсутствие эффективного противоядия делают необходимым поиск новых подходов к снижению токсичности этого вещества. Перспективным решением может стать создание наноконтейнеров, способных связывать паракват и изменять его электрохимические свойства, снижая тем самым его токсичность.

Презентация посвящена разработке наноконтейнеров для безопасного использования гербицида параквата. Будут представлены: методы синтеза наноконтейнеров, обладающих высокой адсорбционной способностью по отношению к параквату. Будет показана их структура и характеристики и результаты исследования взаимодействия параквата с наноконтейнерами, включая определение константы связывания. Будет показано, как наноконтейнеры связывают паракват и каким образом это влияет на его свойства. Будут изображены результаты исследования цитотоксичности параквата в присутствии и отсутствии наноконтейнеров. Будет показано, как наноконтейнеры модифицируют электрохимическое поведение параквата, делая его менее активным и токсичным.



⁷ Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-23-00381

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНЫХ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОПИРАНОВ⁸

Клюев А.Л.^{1,2}, Тактаева А.Х.², Райтман О.А.^{1,2}

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский проспект, д.31 к. 4.*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская площадь, 9.*

*e-mail: klyuevchem@mail.ru

Молекулярные переключатели – это молекулы, которые могут обратимо изменять свои химические или физические свойства в ответ на различные внешние воздействия. Такие молекулы являются перспективными компонентами наноэлектроники и молекулярной фотоники – динамично развивающихся областей науки и техники. На их основе разрабатываются элементарные ячейки хранения информации, микросенсоры, наноразмерные светофильтры и люминесцирующие устройства. Одним из перспективных классов органических веществ, молекулы которых могут реагировать на несколько стимулов одновременно, являются дифильные замещённые спиропираны, способные под действием УФ-облучения, электрического потенциала, температуры, изменения рН, присутствия ионов и т.п. переключаться из закрытой в открытую мероцианиновую форму, меняя при этом свои оптические и физико-химические характеристики. Плавная подстройка способности реагировать на заданные значения переключающего сигнала (длина фотоиндуцирующей волны или значение электрического потенциала) может быть реализована путем варьирования заместителей и их положения в молекуле. Однако, известно, что модификация спиросоединений может приводить к ухудшению или «отключению» способности молекулы проявлять отклик на внешние воздействия. В связи с этим, в настоящей работе изучены фотоэлектрохромные свойства производных 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромено-2,2'-индолина], содержащих в 5' и 6 положениях различные комбинации нитро-, метильной и галогеновых групп. Установлено, что модификация индолинового кольца нитрогруппой приводит к пассивации электрохромных свойств у спиросоединений, а наложение высоких анодных потенциалов приводит к димеризации большинства соединений, кроме соединения, модифицированного метильной группой по положению 5' индолинового кольца и нитрогруппой по положению 6 хроеновой части молекулы. Показано, что увеличение степени электронодефицитности приводит к стабилизации высшей занятой молекулярной орбитали и, как следствие, к повышению энергетического барьера димеризации.

⁸ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160)

ПОРФИРИНЫ КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Н.В. Коновалова

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86
E-mail: nadejda_73@mail.ru*

Принципиальная возможность использования фотовольтаических устройств на основе молекулярных компонентов для создания крупномасштабных функциональных установок, преобразующих солнечную энергию в электричество, была впервые продемонстрирована О’Рэганом и Грэтцелем, предложившими в 1991 году относительно дешевые и высокоэффективные солнечные элементы на основе сенсibilизированных красителем коллоидных пленок диоксида титана (dye-sensitized solar cells, DSSC) [1]. Одним из ключевых компонентов таких фотоэлементов является фотосенсибилизатор, улавливающий солнечное излучение и использующий его энергию для генерации фототока. В связи с этим фотофизические и электрохимические свойства сенсibilизатора играют важную роль в процессе переноса электрона на поверхности полупроводника [2].

Среди многих красителей, предложенных для использования в DSSC, порфирины и их производные представляют интерес как класс соединений, имеющих близкое структурное и электронное сходство с хлорофиллами природных светособирающих комплексов растений. Преимущества порфиринов как фотосенсибилизаторов для DSSC включают: интенсивное поглощение в видимой области спектра, способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам, хорошо разработанные стратегии синтеза разнообразных типов молекулярных структур и их химической модификации, возможность настройки энергетических уровней ВЗМО и НСМО металлизированием или введением заместителей на периферию макроцикла, фото- и термостабильность [3].

В данном докладе будут рассмотрены принципы и стратегии дизайна порфириновых фотосенсибилизаторов, а также гибридных молекулярных систем типа донор–мостик–акцептор на основе порфиринов для применения в фотовольтаических устройствах, направленные на достижение эффективного преобразования солнечной энергии.

Литература

- [1] O’Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell, based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature* 1991, 353, 737–739
- [2] A. Hagfeldt, et al. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595–6663
- [3] M. Urbani, et al. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.* 2014, 114, 12330–12396

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНЫХ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ В РАСТВОРАХ

Морозов А.Н.¹, Сафонова Е.А.¹, Любимов А.В.², Зайченко Н.Л.²,
Райтман О.А.^{1,3}

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

² ИХФ РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4, корп. 1

³ ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

E-mail: morozov.a.ni@muctr.ru

В настоящее время высока потребность в высокопроизводительных сенсорах для идентификации мультианалитов. В качестве активного компонента в таких системах могут выступать фотохромные соединения, функционализированные специфическими группами, способными вступать во взаимодействие с ионами металлов. Особенностью и преимуществом таких систем является принципиальная возможность управления захватом металла или его высвобождением с помощью света определённой длины волны. Спиронафтоксазины являются перспективным классом органических фотохромов, обладающих узкой полосой поглощения мероцианиновой формы, высокой термоустойчивостью и значительной спектральной разделённостью фотопереключаемых изомеров. В то же время, известно, что модификация светочувствительных соединений различными функциональными группами может приводить к ухудшению или потере молекулой целевых характеристик. В связи с этим основной целью настоящей работы являлось изучение комплексообразующих свойств растворов дифильного спиронафтоксазина 3,3-диметил-1-октадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO-18) по отношению к ионам различных металлов. Установлено, что SNO-18 проявляет фотохромные свойства в органических растворителях с максимумами поглощения спиро- и мероцианиновой форм в области 365 нм и 610 нм, соответственно. Показано, что в темновых условиях большинство металлов не вступает во взаимодействие с SNO-18, в то время как при добавлении к системе катионов Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , в спектре поглощения фотохрома появляется полоса в области 545 нм, что свидетельствует об образовании открытой формы молекулы в результате связывания с ионами металлов. При введении в раствор катионов меди (II) через некоторое время в системе наблюдается поглощение при 470 нм, что может быть связано с протеканием региоселективного процесса, приводящего к образованию производного оксазола. Полученные данные открывают широкие перспективы использования спиросоединений для разработки высокочувствительных и селективных сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект FSSM-2023-0003; соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160.

BIOMEDICAL ASPECTS OF THE USE OF NATURAL CHLORINS FOR ANTITUMOR THERAPY AND DIAGNOSTICS

Ostroverkhov P.V.¹, Demina A.I.¹, Pogoriliyy V.A.¹, Plotnikova E.A.^{1,2}, Shelyagina A.P.¹, Medvedev D.Yu.¹, Luneva K.V.¹, Durnev D.A.¹, Dyachkova A.Yu.¹, Borzhitskaya E.O.¹ and Grin M.A.¹

¹*The Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA — Russian Technological University» (RTU MIREA)*

²*Moscow Research Oncological Institute named after P.A. Herzen – affiliated by the Federal State Budgetary Institution “National Medical Research Radiological Center”, Russian Ministry of Health.*

e-mail: ostroverhov@mirea.ru

The development of new, more effective methods of therapy and diagnosis of cancer remains an urgent task at the present time. Among the relatively recently introduced medical methods, photodynamic therapy (PDT) is of interest for combination with “classical” treatment methods in oncology.

Natural chlorins and bacteriochlorins have most of the qualities necessary for an “ideal photosensitizer” (PS), namely, high biocompatibility, low toxicity in the absence of light irradiation, selective accumulation in tumor cells and stability. In addition, the chemistry of natural chlorins is diverse, which makes it possible to modify the macrocycle in various ways to give it the required properties.

In their work, the scientific group of prof. Grin M.A. is studying the possibility of combining PDT with chemotherapy and radiation therapy and various diagnostic methods.

To combine PDT and chemotherapy, conjugates of natural chlorines with platinum antitumor drugs and anthracycline antibiotics were obtained. Labile linkers are used to connect two active substances, which makes it possible to control the release and, consequently, the effect of the chemotherapy drug.

Natural chlorins can also be effectively used in nuclear medicine, acting as chelators for radionuclides. In this case, we consider the chlorin molecule as a transport molecule that is capable of selectively delivering therapeutic and diagnostic radioisotopes to the tumor.

Photosensitizers themselves can be used as agents for visualizing tumors due to their fluorescent properties. We have obtained nano-theranostics based on natural chlorins and magnetic nanoparticles and shown their potential for use in MRI and PDT.

This research was funded by Russian Scientific Foundation (RNF), grant number 23-73-01276.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: mcnion@gmail.com*

В настоящее время полимерные композиционные материалы на основе терморезактивных связующих находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в том числе авиа- и ракетостроении. Наиболее популярными связующими для создания конструктивных изделий из композитов являются эпоксидные смолы, благодаря высокой адгезии ко многим материалам, например, к армирующим волокнам, а также отличным технологическим характеристикам. Однако, как эпоксидные полимеры, так и изделия на их основе характеризуются хрупкостью, что ограничивает применение таких материалов. Для модификации эпоксидных связующих чаще всего применяют термопласты, способные растворяться в эпоксидных смолах, например, поликарбонат, полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид и полиариленэфиркетон.

Модификация эпоксидных олигомеров термопластами приводит к существенным изменениям реологических, физико-механических и теплофизических свойств материалов. Особое внимание исследователей привлекает изучение кинетики отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами, поскольку эта стадия является важной в технологии композиционных материалов, а свойства композитов во многом определяются особенностями процесса отверждения. В работе представлены результаты влияния на вышеупомянутые свойства изделий на основе модифицированных эпоксидных связующих химического строения термопласта, содержания в связующем и режима отверждения.

В большинстве случаев система эпоксидный олигомер/термопласт в процессе отверждения претерпевает фазовый распад ввиду повышения молекулярной массы системы в процессе сшивки и как следствие потерю совместимости. Данное явление можно зафиксировать методами ротационной и осцилляционной реометрии прямо в процессе отверждения, а также методом динамического механического анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Большое внимание уделяется исследованию морфологии и структуры эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами, поскольку именно особенности образования структуры и ее конечной конфигурации во многом определяют ряд эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров и композитов на их основе, в частности физико-механические свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта «Большая разведка» Министерства образования и науки Пермского края по договору от 29.12.2023 № Д-26//027

ФОТОХРОМНЫЕ СПИРОСОЕДИНЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

Райтман О.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9.
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4*

Создание и исследование супрамолекулярных наноразмерных систем на основе фототрансформирующих соединений, способных к молекулярным переключениям под действием различных факторов, является актуальной и быстроразвивающейся в настоящее время областью химии, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Об актуальности данной тематики свидетельствует присуждение в 2016 году Нобелевской премии по химии Ж.-П. Соважу, Д.Ф. Стодарту и Б. Феринге «За дизайн и синтез молекулярных машин». В то же время, большинство «переключаемых» молекулярных систем при переходе из растворенного состояния в иммобилизованное на поверхности раздела часто теряет свою чувствительность к световым или иным воздействиям, или же их функциональные характеристики ухудшаются. В настоящее время существуют различные способы сохранять функциональные свойства различных соединений в твердом состоянии, однако, зачастую это приводит к потере ряда полезных свойств светочувствительных молекул, снижению их реакционной способности, большому расходу вещества, невозможности работать в нормальных условиях и т.д. Одним из наиболее перспективных способов перевода растворенных соединений в двумерное упорядоченное состояние с сохранением их функциональных характеристик является метод монослоев Ленгмюра в сочетании с техникой Ленгмюра-Блоджетт. Такая технология позволяет управлять структурой формируемых монослоев, толщиной получаемых пленок, ориентацией молекул в слоях и т.д. В связи с этим основной целью данного исследования является установление закономерностей поведения фоточувствительных соединений при переходе от молекулярного уровня вещества к системам с повышенной размерностью. Разработаны принципы управления структурой и физико-химическими свойствами планарных организованных оптически активных систем за счет молекулярных переключений, индуцируемых внешними воздействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160), а также РФФИ (грант №23-73-00037).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Селектор С.Л.

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

В лекции дан аналитический обзор современных представлений о движущих силах и механизмах молекулярных переключений в планарных супрамолекулярных системах. Рассматриваются особенности переключений в 2D системах, в которых молекулярные превращения могут быть индуцируемы латеральным сжатием. Приведены примеры структурных переключений в монослоях при латеральном сжатии, которые приводят к значительным изменениям оптических характеристик системы, в том числе в результате принудительной полимеризации. Молекулярные переключатели, основанные на явлении редокс-изомеризации, рассмотрены на примере тетрапиррольных комплексов лантанидов. Описаны и охарактеризованы впервые реализованные нами переключатели, основанные на изменении спинового числа металлоцентра при принудительном формировании координационного полимера.

Как показывает анализ литературы, редокс-изомеризацию следует рассматривать как результат преобразования энергии внешних воздействий в свободную энергию системы. Это позволяет предположить, что любое физическое воздействие, способное изменить внутреннюю энергию (энтропию) системы, может стать фактором, индуцирующим процесс внутримолекулярного переноса электрона.

В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое. Кроме того, наши исследования показали, что к факторам, контролирующим таутомерные превращения в бис-фталоцианинатах лантанидов, относятся микроокружение, ориентация молекул в монослое, степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце, а также УФ и рентгеновское облучение с энергией, близкой к энергии ионизации металлоцентра в металлоорганическом комплексе.

Продемонстрирован новый принцип управления координационным числом никелевого металлоцентра и его спиновым состоянием в комплексе с тетрафенилпорфирином в монослое, основанный на принудительной супрамолекулярной сборке, которая создаёт условия для аксиальной координации. Показана роль периферических заместителей в обеспечении стабильности новых спиновых состояний иона никеля. Для каждой системы подробно описаны физико-химические методы, которые могут быть использованы для регистрации исследуемых переключений в планарных супрамолекулярных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №23-73-00037

СУБФТАЛОЦИАНИНЫ, ИХ АНАЛОГИ И ГИБРИДЫ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ⁹

Скворцов И.А.¹, Фазлыева А.М.¹, Чуфарин А.Е.¹, Лапшина Д.А.¹, Зайцев М.В.¹, Бирин К.П.², Стужин П.А.¹

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

²Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31

Среди фотокатализаторов и флуоресцентных сенсоров на основе фталоцианинов [Pcs] и их аналогов в последнее время особый интерес представляют низшие гомологи – субфталоцианины [sPcs] и субпорфиразины [sPzs], а также гибридные материалы на их основе [1,2]. [sPcs] являются трипиррольными макрогетероциклическими комплексами, в которых центральный атом бора координирован между тремя изоиндольными фрагментами.

С одной стороны, [sPcs] характеризуются интенсивным поглощением в видимой области (500-600 нм), высокими значениями молярного коэффициента экстинкции, квантовым выходом синглетного кислорода и фотостабильностью в растворах, что позволяет рассматривать эти соединения и материалы на их основе в качестве фотокатализаторов процессов окисления различных субстратов [3]. С другой стороны, из-за переключаемой флуоресценции [sPcs] за счет эффектов переноса заряда и электрона (ICT, PET) в присутствии различных аналитов и отсутствия агрегации [sPcs] в водных растворах или в среде органических растворителей данные макроциклы и их гибриды рассматриваются как флуоресцентные переключатели, хемосенсоры и зонды для биовизуализации [4,5].

В обзорном докладе будут представлены последние результаты из области дизайна, синтеза и исследования субфталоцианинов [6,7] и гибридных материалов для фотокаталитических приложений и сенсорики.

1. Torres T. et *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, P. 9482–9619.;
2. Ben Ahmed S. et al. *ChemPlusChem.* 2024, e202300779;
3. Wang B. et al. *Chem. Eng. J.* 2023. V. 473. 145290;
4. Bender T., Brøndsted Nielsen M. et al. *Eur. J. Org.Chem.* 2023, 26, e202300284;
5. Novakova V., Torres T. et al. *J. Med. Chem.* 2021, 64, P. 17436–17447;
6. Skvortsov I. A. et al. *Asian J. Org. Chem.* 2023, V. 12, e202300425.
7. Skvortsov I.A. et al. *ChemPlusChem.* 2024, P. e202400319.

⁹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 23-73-01234

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Солдатов М.А.

*ФГБОУ ВО Российский Химико-Технологический
Университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: soldat89.89@gmail.com*

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) и покрытия (ЛКП) находят применение в самых различных областях деятельности человека. Они представляют собой многокомпонентную систему, как правило состоящую из полимерной матрицы, наполнителей, пигментов и растворителей. Зачастую технологический процесс получения ЛКМ и дальнейшего его нанесения на окрашиваемую поверхность затрудняется за счёт различных факторов, таких как трудная диспергируемость некоторых пигментов, использование водных эмульсий полимеров вместо органических растворов и др. Кроме того, получаемые в итоге ЛКП также должны соответствовать эксплуатационным требованиям и обладать необходимым набором функциональных свойств. Поэтому зачастую для приготовления таких материалов необходимо введение специальных добавок, которые могут как облегчить технологический процесс получения ЛКМ, такие как смачиватели, диспергаторы, пеногасители, так и придать специальные свойства конечным ЛКП, например гидрофобизаторы, антипирены и др.

В данном докладе будут рассмотрены основные виды функциональных добавок для ЛКМ, последние научные результаты и перспективы развития данного направления.

[1] Medynskaya A. V., Zheludkova E. A., Gavrilova N. N., Soldatov M. A. Modification of Intumescent Coatings with Porous Zirconium Silicate. *ChemistrySelect*. 2024, 9, e202400118.

[2] Krutskikh D. V., Shapagin A. V., Plyusnina I. O., Budylin N. Y., Shcherbina A. A., Soldatov M. A. Modification of Epoxy Coatings with Fluorocontaining Organosilicon Copolymers. *Polymers*. 2024, 16, 1571.

[3] Soldatov M. A., Parshina M. S., Makarova V. V., Serenko O. A., Muzafarov A. M. Fabrication of Thermally Stable Porous Films from a cured epoxy resin via the Breath Figures process. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2018. 15, 159–164.

[4] Soldatov M. A., Sheremetéva N. A., Kalinina A. A., Demchenko N. V., Serenko O. A., Muzafarov A. M. Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the preparation of stable hydrophobic coatings based on the epoxy binder. *Russian Chemical Bulletin*. 2014, 63, 267-272. DOI: 10.1007/s11172-014-0422-0.

ИНФОРМАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ 3D-ТЕХНОЛОГИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ В ИФХЭ РАН

Котенев В.А., Тюрин Д.Н.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: ipche.ras@gmail.com*

Рассмотрены методические основы использования информационно-оптических 3D-технологий в процессе обучения студентов старших курсов и аспирантов физико-химических специальностей методам высокопроизводительного контроля толщины, профилей химического состава, структуры, топографии и статистических свойств различных слоев на поверхности материалов при использовании широкого класса зондовых и сканирующих методов ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопии поверхности, компьютерных оптических видеомикрозондов, оптических сканеров, цифровых микроскопов и др. Формируя видеомикроизображение зондируемого микроучастка поверхности материала и измеряя распределение интенсивности отраженного оптического сигнала по полю изображения данного микроучастка на различных длинах волн, можно в реальном времени унифицировано получать 3-мерное (3D) изображение рельефа толщины и свойств (химического состава, степени неоднородности и др.) сплошных неоднородных слоев, островков, зародышей новой фазы, вторично осажденных слоев по данному участку поверхности.

Использование информационно-оптических 3D-технологий цифровой обработки изображений позволяет достичь высокой степени изобразительности и информативности в процессе обучения студентов химических и нехимических специальностей методам неразрушающего контроля неоднородности толщины, дефектности и химического состава слоев по контролируемому участку поверхности исследуемого материала для широкого класса зондовых физико-химических методов исследования поверхности и поверхностных слоев.

Рассмотрены возможности комбинирования информационно-оптических 3D-технологий с методами сканерного и рефлектометрического 3D-видеомикрозондов, ближнеполевой 3D-микроскопии, методами комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с остро сфокусированным зондирующим пучком, методом измерения фото-ЭДС, эллипсометрией, фотоэлектрохимическими методами при исследованиях воздействия окружающей среды на различные материалы при контроле природных, промышленных, технологических, культурных объектов, техногенных, экологических и др. систем.

Разработанная методика использовалась в лекционных и семинарских занятиях под руководством д.х.н. В.А.Котенева для студентов старших курсов физико-химических специальностей в Научно-Образовательном Центре ИФХЭ РАН.

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Флид В.Р., Замалютин В.В., Дураков С.А., Шамсиев Р.С.

*МИРЭА - Российский технологический университет,
ИТХТ им М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86*

Каталитические процессы с участием коммерчески доступных соединений норборненового ряда открывают исключительные возможности для синтеза труднодоступных полициклических соединений. Использование различных синтетических приемов позволяет разрабатывать уникальные стратегии получения карбоциклических структур [1]. Методы и подходы металлокомплексного катализа, оправданные в «малой химии», часто не технологичны при получении мономеров и полупродуктов, к которым относятся соединения норборненового ряда, применяемые в нефтехимических производствах и полимерной промышленности.

Разработка новых технологичных гетерогенных катализаторов, сохраняющих положительные качества гомогенных (высокая удельная активность, регио- и стереоселективность), является важным и своевременным этапом развития направления эффективного использования напряженных каркасных соединений. Гетерогенный катализатор, часто функционирующий в более жестких условиях, может легко разрушить напряженную карбоциклическую систему. На примере реакций гомодимеризации, аллилирования и гидрирования норборнадиена (НБД) и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетон, валентной изомеризации НБД в quadriциклан, показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня. Исследованы пути конструирования гетерогенных никелевых, кобальтовых и палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [2].

Новые технологичные гетерогенные катализаторы позволяют количественно получать индивидуальные продукты. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес в качестве сомономеров для получения модифицированных каучуков и газоразделительных мембран. Проведено сопоставление эффективности гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

1. В.Р. Флид, М.Л. Грингольц, Р.С. Шамсиев, Успехи химии, 2018, **87**, 1169.
2. В.В. Замалютин, Е.А. Кацман, В.Р. Флид, Нефтехимия, 2023, **63**, 42.

Работа выполнена при поддержке РФФ в рамках проекта №23-73-00123.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

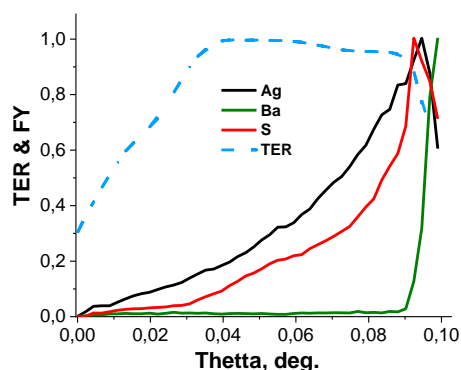
КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРЕДОРГАНИЗАЦИИ МОНОСЛОЕВ КРАУН-ПРОИЗВОДНОГО 1,8-НАФТАЛИМИДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОТКЛИКА НА СЕРЕБРО¹⁰

Александрова А.В.¹, Аракчеев А.В.¹, Панченко П.А.², Селектор С.Л.¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Рос-
сийской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28*

Разработка и синтез новых сенсоров для эффективного обнаружения ионов Ag^+ является одной из важнейших задач в области сенсорики. Работа посвящена изучению влияния катион-индуцированной предорганизации монослоев Ленгмюра дифильного краун-производного 1,8-нафталимида (*NICr*) на связывание ионов серебра на межфазных границах. Продемонстрировано, что предорганизация монослоя приводит к увеличению флуоресцентного сигнала отклика на связывание ионов серебра в 2-2,5 раза. Методом стоячих рентгеновских волн (XSW) установлены положения ионофорной группы (по атомам S), аналита (Ag^+) и атомов бария относительно интерфейса воздух/вода.



*Рис. 1. Угловые зависимости выхода флуоресценции атомов Ag, Ba и S для ленгмюровских монослоев *NICr*, сформированных на субфазе 1 мМ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и последующего введения 0,1 мМ AgClO_4 .*

На рисунке 1 показаны экспериментальные угловые зависимости выхода флуоресценции от ионов Ba^{2+} и атомов серы S, а также интенсивность полного внешнего отражения рентгеновского пучка (штриховая линия). Как и в предыдущей нашей работе [1], подтвердилась гипотеза о том, что катионы бария действительно не координируются ионофорной группой *NICr*, а остаются в субфазном растворе. То есть взаимодействуют только с молекулами *NICr* в первые моменты формирования монослоя, предорганизуя его. Как видно из рисунка, формы угловых зависимостей выхода флуоресценции для серы S- $\text{K}\alpha\beta$ и Ag- $\text{L}\alpha\beta$ очень похожи, что указывает на то, что высота расположения атомов серы и ионов серебра относи-

тельно поверхности субфазы в основном одинакова. Метод XSW дает прямые доказательства того, что катионы бария остаются инертными по отношению к монослою *NICr*, тогда как катионы аналита локализуются в монослое в непосредственной близости от атомов серы ионофорных групп.

[1] A. V. Shokurov *et al.*, "Supramolecular control of the structure and receptor properties of an amphiphilic hemicyanine chromoionophore monolayer at the air/water interface," *Soft Matter*, vol. 16, no. 43, pp. 9857–9863, 2020.

¹⁰ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00037

VISIBLE LIGHT-INDUCED CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE

Maksim Hulnik, Sergei Kostjuk

Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow 119991, Russia

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, 14 Leningradskaya st., 220006 Minsk, Belarus

The utilization of visible light as external stimulus to trigger polymerization is of a great interest in the field of polymer synthesis in the last decades. Main benefits of a light consist in high energy efficiency, low cost, environmentally benign nature of visible light, mild reaction conditions and easy accessibility of cheap long-lifetime LED light sources. Recent advances in the field revealed unique synthetic possibilities of the photopolymerization, which are not available in conventional thermally and chemically activated processes; e.g. temporal and spatial control over molar mass, functionality and macromolecular architecture via a facile light “on/off” reaction setup [1]. Although main attention in photoinduced polymerization is traditionally focused on the radical processes, the latest studies have demonstrated good perspectives for cationic polymerization to be mediated upon light stimulus as well. Main approaches developed rely on the utilization of photoredox catalyst in the conjunction with chain-transfer agent or alternative radical oxidation/addition/deactivation (PROAD) mechanism [2]. However, most of photoinitiating systems reported to date are effective only for the polymerization of highly active monomers such as vinyl ethers and p-methoxystyrene, whereas the polymerization of less reactive monomers is still challenging.

In this work, we will discuss the first visible light-induced cationic polymerization of isobutylene (IB), the industrially relevant monomer. Particularly, two-component photocatalytic system $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ /onium salt was utilized to induce a fast quantitative IB polymerization at -30°C affording the polyisobutylene (PIB) with moderate molecular weight up 3000 g mol^{-1} and high content of reactive exo-olefin end groups ($> 90\%$). Additionally, high-molecular weight PIBs (up to 20 kg mol^{-1}) were synthesized varying the concentration of oxidizing agent with the addition of benzyl bromide.

Acknowledgment

The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under grant agreement № 075-15-2024-633 (Sechenov University)

References

1. M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10167–10211.
2. C. Aydogan, G. Yilmaz, A. Shegiwal, D.M. Haddleton, Y. Yagci, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202117377.

**НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ
ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

Коннова Г.Н.

*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: izvan@ioc.ac.ru*

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru), англоязычная — на сайте Springer (<http://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей.

Статьи прикладного и технологического характера, по аналитической химии, а также посвященные исключительно организации и проведению доклинических и клинических исследований, таргетной терапии, трансляционным исследованиям и фармацевтике в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая» не публикуются.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: <http://www.russchembull.ru>.

Редакцией подготовлены материалы, содержащие информацию о статьях по тематике конференции, которые были опубликованы в 2022—2024 гг. в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая». В печатном виде их можно будет получить во время конференции, в электронном — по запросу в редакции по адресу izvan@ioc.ac.ru.

Правильное и своевременное цитирование позволит улучшить библиометрические показатели как самих авторов и институтов, так и журналов, в которых статьи опубликованы.

МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЕЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВЫХ НИОСОМ *

Крылов Д.И., Ермакова Е.В., Бирин К.П., Арсланов В.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
E-mail: da.krylov228@yandex.ru*

Монослои Ленгмюра являются одними из наиболее популярных и универсальных моделей клеточных и везикулярных мембран. С помощью монослоев на поверхности раздела воздух/вода можно предсказать как равновесные (термодинамические) свойства мембраны, так и её динамические отклики на различные виды деформаций [1]. Причем эти свойства зависят от молекулярной организации системы, для управления которой повсеместно используется холестерин. Этот стероид может двояко влиять на физико-механические свойства бислошной мембраны: либо увеличивать её жесткость (конденсирующий эффект), либо повышать или, по крайней мере, сохранять её текучесть. Как показано нами ранее [1], холестерин играет ключевую роль при создании устойчивых и функциональных наночастиц - ниосом - везикул, состоящих из неионогенных поверхностно-активных веществ.

В связи с этим в настоящей работе была продемонстрирована взаимосвязь между свойствами монослоёв Ленгмюра и ниосом. Исследование монослоев Ленгмюра неионогенных ПАВ позволило выявить двойственность в их поведении в присутствии холестерина. С помощью разработанных нами подходов, в ниосомы были интегрированы производные порфирина в качестве сенсорного элемента, и на их основе созданы аналитические везикулы для селективного определения катионов ртути в водных средах. Ниосомы тех же составов продемонстрировали высокие степени инкапсуляции липофильных тетраарилпорфиринов, что делает эти системы перспективными для использования в качестве терапевтических агентов в фотодинамической терапии.

1 - Arslanov V. V. et al. On the relationship between the properties of planar structures of non-ionic surfactants and their vesicular analogues—niosomes //Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Т. 640. – С. 281-295.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-00037*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛОВ И ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ

Селивантьев Ю.М.^{1,2}, Митянов В.С.¹, Уварова Е.С.¹, Морозов А.Н.¹, Колоколов Ф.А.¹, Райтман О.А.^{1,2}

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

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

В настоящее время органические гетероциклические соединения находят широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины, здравоохранения и т.п. Одними из важнейших классов гетероциклов являются оптически чувствительные спиросоединения и производные имидазолов, повышенный интерес к которым обусловлен их широким применением в качестве рабочих элементов фотопереключателей, сенсорных систем, основных компонентов противоопухолевых препаратов и т.п. Однако, зачастую при модификации этих соединений различными заместителями функциональные характеристики молекул могут ухудшаться. В связи с этим актуальной задачей является прогнозирование поведения и реакционной способности гетероциклов с учетом их структуры, а также построение хемоинформационных моделей, позволяющих предсказывать их свойства. В связи с этим основной целью настоящего исследования являлась разработка предсказательных моделей для прогнозирования оптических, термодинамических, структурных характеристик и реакционной способности спиро- и имидазольных гетероциклов.

В работе представлены результаты квантово-химического моделирования структурных, энергетических и оптических характеристик 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола], 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метилпиридиния хлорида, 3',3'-диметил-1'-октадецилспиро[хромен-2,2'-индолин]-8-карбоновой кислоты, 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазина], 1-гексадецил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола и 5-(гексадецилокси)-1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола в различных растворителях. Предложена универсальная эмпирическая корректировка на основе макросвойств растворителя. Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия реагентов с помощью теории функционала плотности. В качестве модели 1,3-диполярного циклоприсоединения выбрана реакция взаимодействия 1,4,5-триметил-1H-имидазол-3-оксида с (Z)-2-бензоил-3-(4-метоксифенил)акрилонитрилом, в качестве модели присоединения по Михаэлю – связывание 1,4,5-триметил-1H-имидазол-3-оксида с 2-(4-метоксибензильден)малонитрилом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПО СХЕМЕ V_n+AB

Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А.

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН), Москва, РФ*

Настоящая работа посвящена изучению реакции циклообразования при поликонденсации по схеме V_n+AB на примере полиимидов, где AB – бифункциональный мономер с разноименными функциональными группами, а V_n – инициатор или ядро. При этом, если $n = 1$ или 2 образуются линейные макромолекулы и это простейший вариант такого процесса, тогда как при $n \geq 3$ образуются макромолекулы звездообразной топологии. Согласно литературным данным, поликонденсация по схеме V_n+AB ранее изучалась на примере полиамидов [1,2]. Показано, что при поликонденсации могут протекать несколько типов реакций: непосредственно по схеме V_n+AB (образование растущего центра), автополиконденсация мономера AB и, наконец, присоединение олигомеров, образующихся в результате автополиконденсации мономера AB к растущему центру. Однако в предыдущих исследованиях не рассматривалась возможная реакция циклизации мономеров AB , показанная в работах Крихельдорфа [3].

В данной работе был синтезирован ряд олигоимидов, как линейного строения – моно- и ди-лучами, так и звездообразного – три-, тетра-, шестилучевые звезды при одном и том же мольном соотношении мономеров V_n (разные амины): AB (3-аминофеноксифталева кислота (АФФК)) 1:40. Все полученные олигоимиды исследовали методами ИК, 1H ЯМР, а также методом ГПХ с тройным детектированием (RI, MALLS и вискозиметрия). Процесс циклизации мономера АФФК и структура олигоимидов более подробно исследованы с помощью электрораспылительной ионизации (ESI) и масс-спектрометрии MALDI ToF.

Список литературы:

- [1] Yan, D., Zhou, Z., Jiang, H., & Wang, G.. Kinetic model of star-branched polycondensation. *Macromolecular theory and simulations*, **7(1)**, 13-18, 1998
- [2] Yuan, C. M., Di Silvestro, G., Speroni, F., Guaita, C., & Zhang, H. Control of Macromolecular Architecture of Polyamides by Poly-Functional Agents, 1. Theoretic and Experimental Approaches to Star-Branched Polyamides. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202(10)**, 2086-2092, 2001
- [3] Kricheldorf, H. R. Polycondensation of ‘a–bn’ or ‘a2+ bn’ Monomers-A Comparison. *Macromolecular rapid communications*, **28(18-19)**, 1839-1870, 2007

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ПЕТРОПОРФИРИНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Травкин В.В.^{1,2}, Коптяев А.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Шереметьевский проспект, 7, Иваново 153000, РФ

²Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН), ГСП-105, Нижний Новгород 603950, РФ; E-mail: trav@ipmras.ru

Изомеры-III этиопорфиринов никеля Ni^{II} и оксованадия V^{IV}O (M-EtioP) – представители класса петропорфиринов. Вакуумно-осаждённые тонкие плёнки синтетических M-EtioP химически- и термостабильны, демонстрируют полупроводниковые свойства [1]. В перспективе они могут быть использованы в качестве активных компонентов устройств молекулярной электроники. В связи с распространённостью природных петропорфиринов (до 100 г/т тяжелой нефти) [2] интересной задачей является оценка их прикладного потенциала в сравнении с синтетическими аналогами.

В данной работе были изготовлены тонкопленочные структуры на основе изомеров-III M-EtioP (Рис. 1), а так же смеси ванадил-порфиринов (Etio-, ДРЕР- и ряда других), экстрагированных из нефти Волго-Уральского НГБ.

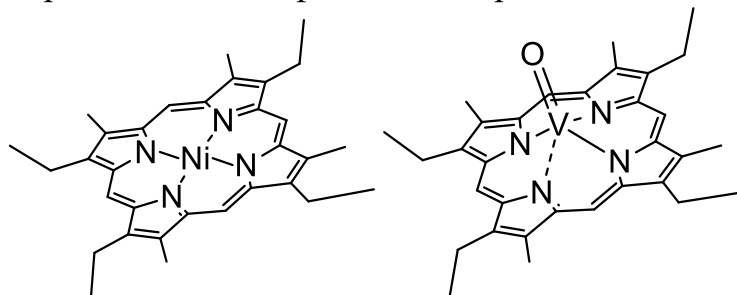


Рис. 1. Структурные формулы планарного Ni-EtioP-III и непланарного VO-EtioP-III.

Для этиопорфиринов исследовано влияние строения молекулы на супрамолекулярную агрегацию в плёнке, её морфологию, оптические и транспортные свойства. В сэндвичевых структурах, содержащих в качестве фотоабсорбера-донора слои синтетических или нефтяных порфиринов, измерены основные параметры фотопреобразования. В фотопреобразователях на основе VO-EtioP-III при освещении симулированным солнечным излучением достигнуто максимальное к.п.д. более 2,5%.

Литература

- [1] O. Koifman, A. Koptayev, V. Travkin et al. *Colloids Interfaces*. 2022, 6(4), 77.
- [2] M. Yakubov, G. Abilova, E. Tazeeva et al. *Processes*. 2021, 9, 2235.

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

ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ НА ОСНОВЕ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ

Аракчеев А.В.^{1,2}, Мартынов А.Г.¹, Селектор С.Л.¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь 9, 125047; e-mail: pcss_lab@mail.ru

Фотохромные переключения в супрамолекулярных 2D ансамблях представляют большой интерес для научного сообщества ввиду перспективы создания компактных и быстродействующих устройств молекулярной электроники на их основе.

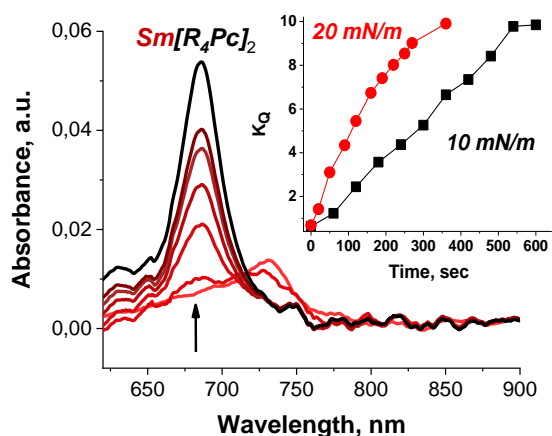


Рис. 1 Эволюция спектров поглощения монослоя $\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ при 10 мН/м на поверхности раздела воздух/вода при УФ-облучении. На вставке показаны кинетические кривые УФ-индуцированной редокс-изомеризации при 10 (черная кривая) и при 20 (красная кривая) мН/м.

При облучении монослоя исследуемых соединений источником УФ (365 нм) происходит редокс-изомеризация комплекса $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0$ (рис. 1). Важно подчеркнуть, что при увеличении значения поверхностного давления, при котором проводится облучение, такая фотоиндуцированная таутомеризация ускоряется (рис. 1 – вставка). После выключения УФ-лампы происходит темновая релаксация, в течение которой комплекс возвращается в стабильное для монослоя состояние $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]$. Показано, что обратный переход может быть ускорен при облучении монослоя в Q-полосу комплекса.

В работе также с помощью методов UV-Vis и XPS спектроскопии доказана реализация редокс-изомерных фотопереключений в ПЛБ $\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ под действием УФ-облучения. Предложена схема модификации молекулярной архитектуры исследуемых супрамолекулярных ансамблей, позволяющая ускорить переключения в них под действием света за счет увеличения сродства монослоя к поверхности подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-73-00037

СИНТЕЗ МЕРКАПТОПРОПИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Баранова К.С., Голубев А.А., Солдатов М.А.

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

Среди многочисленных способов модифицирования структуры и свойств полимерных пленкообразующих, химическая модификация занимает особое место. Она позволяет обеспечить улучшенные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе, одновременно ограничивая присущие им индивидуальные недостатки. Как путь создания систем, с улучшенным комплексом специальных свойств, этот способ получил в настоящее время широкое развитие. С целью направленного регулирования свойств получаемой системы, в качестве модификаторов могут использоваться соединения различной природы.

Данная работа посвящена разработке новых систем, отверждаемых УФ-излучением, на основе различных пленкообразующих материалов, наиболее распространенных в лакокрасочной промышленности, и тиолсодержащего олигоорганосилсесквиоксана [1]. Процесс модификации происходит непосредственно во время формирования трехмерной сшитой структуры, что делает такую модификацию наиболее привлекательной благодаря низким энерго и трудозатратам.

В ходе работы было исследовано влияние различных режимов отверждения и соотношений исходных олигомеров на характеристики отверждённых покрытий. В результате было выявлено, что полученные системы способны отверждаться за счёт воздействия УФ-излучения, а также были получены закономерности изменения исследуемых свойств. Было показано, что введение олигоорганосилсесквиоксана в олигомеры позволяет значительно сократить время отверждения и достичь высоких физико-механических характеристик отвержденных систем, в некоторых случаях превосходящих характеристики покрытий, получаемых традиционным образом.

[1] Golubev, A. A., Baranova, K. S., Bazhanov, D. A., Khasbiullin, R. R., Shcherbina, A. A., & Soldatov, M. A. Preparation and study of novel UV-curable alkyd-siloxane coating materials // Journal of Applied Polymer Science. – 2024. Vol. 141.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИТРОЗАМЕЩЕННОГО СПИРОПИРАНА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Дегтярева В.А.¹, Митянов В.С.¹, Кутасевич А.В.¹, Райтман О.А.^{1,2}

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

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4.

Одной из актуальных задач современной химии является изучение и разработка супрамолекулярных фоточувствительных систем, способных в присутствии катионов металлов формировать окрашенные координационные системы. Взаимодействие спиропиранов с ионами некоторых металлов приводит к образованию координационных соединений с мероцианиновой формой фотохрома. В связи с этим существует принципиальная возможность обнаружения таких катионов по изменению спектра поглощения, вызванного координацией металла. Однако до настоящего времени вопрос о том, сохраняется ли такая способность в ультратонких пленках, остается открытым.

В данной работе изучены физико-химические свойства смешанных монослоев на основе спиропирана 1',3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитро-спиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] (MV1868) и цетилового спирта (CetOH), а также исследована способность данной системы образовывать комплексы с катионами различных металлов. Установлено, что дифильный спиропиран MV-1868 в смеси с цетиловым спиртом формирует стабильные монослои на поверхности водной субфазы. Показано, что монослои Ленгмюра на основе такой системы проявляют фотохромные свойства. Показано, что добавление в субфазу щелочных, щелочноземельных, а также большинства тяжелых и переходных металлов не влияет на форму и положение изотермы сжатия MV-1868/CetOH, в то время как введение в воду катионов Cu^{2+} сдвигает изотерму в сторону больших площадей с одновременным ростом полосы поглощения монослоя в области 560 нм, что свидетельствует об эффективном связывании с катионов с фотохромом на границе раздела субфаза/воздух. Установлено, что ионы меди, растворенные в водной субфазе, влияют на фазовые переходы и морфологию монослоев. Полученные данные открывают перспективы использования дифильных спиросоединений для создания высокочувствительных, селективных сенсорных системы для определения ионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160)

ДИФОСФОРИЛИМИДЫ И ИХ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ

Есин А.С.¹, Поляков В.А.¹, Райтман О.А.^{1,2}, Горлов М.В.^{1,3}

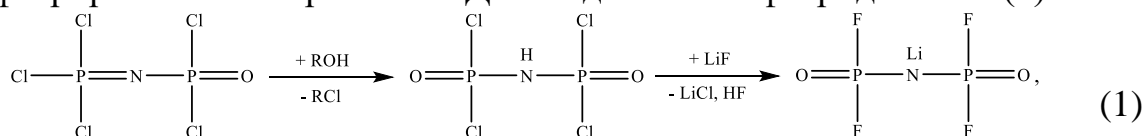
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

³Госкорпорация «Росатом», Москва, Россия

Диапазон применений органических и неорганических солей лития весьма широк и включает в себя литий-ионные аккумуляторы, керамику и стекло, фармакологию, металлургию и пиротехнику [1,2]. Большинство прикладных назначений предъявляют к литийсодержащим продуктам требования высокой гидролитической и термической стойкости. Фосфоразотистые соединения, легко функционализируемые и обладающие высокой термостабильностью, представляются перспективной основой для создания новых солей лития.

В настоящей работе проведён синтез бис(дихлорфосфорил)имида (БДХФИ) путём гидроксирования трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) различными реагентами, а также изучена возможность проведения одностадийной реакции фторирования-литирования БДХФИ действием фторида лития (1).



где R = —CHO, —H

Проведен анализ полученных продуктов и промежуточных веществ методами ¹H, ¹⁹F и ³¹P ЯМР-спектроскопии, ИСП-МС. Выдвинуты предположения о механизмах побочных процессов, подтверждённые проведением модельных реакций гидролиза БДХФИ и фторирования ТХДФ. Рассмотрены аспекты координации атомов лития на атомах азота и кислорода в молекуле бис(дифторфосфорил)имида.

Обнаружено, что на поздних стадиях процесса гидроксилирующий агент ROH вступает в конкурентное взаимодействие с целевым БДХФИ, что приводит к нежелательному сохранению в продукте от 5 до 20% исходного ТХДФ. При дальнейшем взаимодействии полученного продукта с фторидом лития наличие в системе остаточного ТХДФ приводит к образованию гидролитически нестойкого аниона [PF₆]⁻. Также исследовано влияние температуры на процесс побочного взаимодействия ROH с БДХФИ.

1. Plotnikov E., Korotkova E., Voronova O. Lithium salts of Krebs cycle substrates as potential normothymic antioxidant agents // J Pharm Bioall Sci. 2018. Vol. 10, № 4. P. 240.
2. Dufter A.M.W. et al. Comparison of Functionalized Lithium Dihydrobis(azolyl)borates with Their Corresponding Azolates as Environmentally Friendly Red Pyrotechnic Coloring Agents // ChemPlusChem. 2020. Vol. 85, № 9. P. 2044–2050.
3. Allcock H.R., Chen C. Polyphosphazenes: Phosphorus in Inorganic–Organic Polymers // J. Org. Chem. American Chemical Society, 2020. Vol. 85, № 22. P. 14286–14297.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНЪЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ИНГИБИТОРОМ EGFR ЭРЛОТИНИБОМ® В КАЧЕСТВЕ ИННОВАЦИОННЫХ АГЕНТОВ В ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ФДТ

Захаров Н.С.¹, Бортневская Ю.С.¹, Ширяев Н.А.¹, Градова М.А.², Карпеченко Н.Ю.³, Брагина Н.А.¹, Жданова К.А.¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

³Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва, Россия

Фотодинамическая терапия (ФДТ), благодаря высокому терапевтическому эффекту, селективности и неинвазивности лечения рассматривается как современная технология для лечения различных типов рака. Она включает в себя интеграцию фотосенсибилизатора, света определенной длины волны и локализованного кислорода для генерации его активных форм с высокой цитотоксичностью к раковым клеткам. Для проведения исследований ФДТ применяются полимерные мицеллы Pluronic F-127, которые зарекомендовали себя как универсальная наномедицинская платформа для терапии онкологических заболеваний благодаря своей биосовместимости, способностью солюбилизовать гидрофобные препараты, такие как порфирины, и относительно небольшому размеру.

В нашей работе¹¹ были синтезированы незаряженный конъюгат **1** мезо-арилпорфирина с ингибитором тирозинкиназы EGFR Эрлотинибом®, катионные конъюгат **2** и конъюгат **3** с удаленным от макроцикла таргетным лигандом, а также референсное соединение **4** без нацеливающего лиганда.

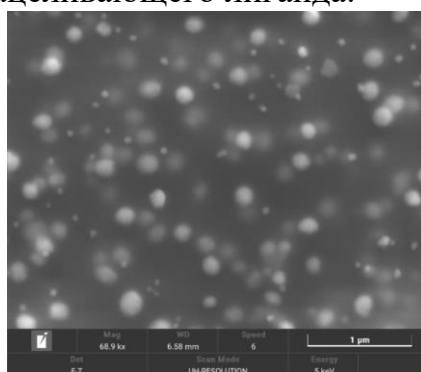


Рисунок 1. ПЭМ полученных частиц

Результаты солюбилизационных исследований для соединения **2** демонстрируют максимально эффективную стабилизацию мономолекулярной флуоресцентно-активной формы в мицеллах Pluronic F-127 (рис. 1), что указывает на их перспективность при использовании в качестве потенциальной системы доставки. По результатам *in vitro* конъюгат **2** проявляет светиндуцированную активность, в 50 раз превышающую значения темновой, что делает его лидерным соединением данного исследования.

¹¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-10176)

НОВЫЕ ПОРИСТЫЕ ФОСФАЗЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Карпова Е.А., Сысоев А.А., Солдатов М.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

EkaterinaAKarpova@yandex.ru

В настоящее время синтетические пористые материалы на основе сшитых полимерных структур широко применяются в различных областях, в частности, для эффективной водоочистки, для хранения и разделения газов, в химическом катализе, экстракции и выделения металлов, электронике и т.д. Особый интерес представляет биомедицинское применение пористых материалов: такие материалы обладают способностью задерживать порами различные биологически активные вещества с дальнейшим постепенным контролируемым высвобождением.

Относительно новой, но перспективной областью применения пористых материалов является электрохимия и электрокатализ. Фосфазеновые сшитые трехмерные структуры после термообработки позволяют получать упорядоченные углеродные материалы, допированные как фосфором, так и азотом.

В данной работе была проведена трехмерная поликонденсация гексахлорциклотрифосфазена и пиперазина. Проведен ряд опытов по оптимизации получения пористого продукта, изучены основные факторы, влияющие на физические свойства и химическое строение целевого материала. Контроль параметров пористости осуществляли с помощью низкотемпературной адсорбции азота, анализ химического состава производили с помощью ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Полученный сшитый мезопористый фосфазеновый полимер обладал развитой удельной площадью поверхности, которая значительно увеличивалась после термообработки. Полученный допированный углеродный материал проявил более высокую электрохимическую и каталитическую активность по сравнению с коммерческим недопированным аналогом.

Результаты свидетельствуют о высокой перспективности сшитых пористых фосфазеновых полимеров, однако необходимо дальнейшее изучение полученных материалов и анализ их потенциальных применений.

Список литературы:

Ahmad M. et al. Phosphazene cyclomatrix network-based polymer: chemistry, synthesis, and applications //Acs Omega.2022. Vol. 7, №. 33. P. 28694-28707.

Ali Z., Younas U., Shah A. A. Three-dimensional hierarchical carbon architecture of porous carbon derived from cross-linked polycyclophosphazenes as supercapacitor electrode material //Journal of Solid State Electrochemistry. 2023. Vol. 27, №. 12. P. 3363-3374.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ГИДРИДСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Консурова С.А., Солдатов М.А.

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

Материалы с низкой поверхностной энергией могут быть перспективны в различных областях науки и техники. Хорошо известно, что для достижения низкой поверхностной энергии обычно достаточно сформировать на поверхности покрытия тонкий слой или даже монослой гидрофобного соединения. С другой стороны, для повышения стабильности такие монослои должны быть ковалентно-привиты к поверхности.

В данной работе мы показали возможность использования реакции Пирса-Рубинштейна для прививки олигоорганосилоксанового гидрофобного монослоя на поверхность различных отвержденных полимерных матриц (фенолформальдегидных, алкидных и эпоксидных покрытий), наиболее часто используемых в лакокрасочной промышленности, а также на поверхность пористых керамических материалов различной химической природы.

Модификация заключалась во взаимодействии реакционноспособных атомов водорода олигоорганосилоксана с гидроксильными группами, находящимися на поверхности субстрата, при катализе гидрофобной кислотой Льюиса – трис(пентафторфенил)бораном в среде абсолютированного растворителя.

Мы продемонстрировали, что реакция Пирса-Рубинштейна может быть перспективным методом поверхностной модификации различных материалов олигоорганосилоксанами. Было показано, что этот процесс снижает свободную поверхностную энергию субстрата. Полученные монослои на покрытиях обладают хорошей устойчивостью к статическому воздействию жидкостей. В случае керамических материалов мы показали преимущество данного метода нанесения гидрофобизирующего модификатора перед классической пропиткой.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Крутских Д.В.¹, Шапагин А.В.², Плюснина И.О.², Будылин Н.Ю.²,
Щербина А.А.^{1,2}, Солдатов М.А.¹

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

²*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*

Гидрофобные покрытия широко используются в различных областях промышленности: в авиации, автомобильной промышленности, приборостроении, кораблестроении, медицине и т.д. Одним из вариантов получения гидрофобного покрытия является использование специального модификатора. Однако, основной проблемой использования таких модификаторов является плохая совместимость со связующим.

В данной работе впервые были получены сополимеры на основе метилтрифторпропилдихлорсилана (МТФПДХС) и метилфенилдихлорсилана (МФДС). Полученные сополимеры обладают высокой совместимостью с эпоксидной матрицей и уменьшают поверхностную энергию покрытий.

В ходе работы было изучено влияние соотношения мономеров на совместимость сополимера с эпоксидной матрицей и на его гидрофобизирующие свойства. Было показано, что добавление модификатора в композицию не влияет на физико-механические свойства получаемых покрытий. Удалось достигнуть увеличения краевого угла смачивания покрытия на основе эпоксидной смолы ЭД-20 на 30°, а также покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-5287 на 24°[1].

[1]. Krutskikh D.V., Shapagin A.V., Plyusnina I.O., Budylin N.Yu., Shcherbina A.A., Soldatov M.A. *Modification of Epoxy Coatings with Fluorocontaining Organosilicon Copolymers/Polymers*, 2024, T. 16, N 11.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ МНПВО ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ

Кузнецов И.О.¹, Морозов А.Н.¹, Райтман О.А.^{1,2}

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

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

E-mail: kuznetsov.i.o@muctr.ru

В настоящее время активно разрабатываются устройства молекулярной электроники, фотоники и сенсорики. Spiropyrans представляют собой перспективный класс фотохромных соединений, в которых может происходить обратимый фотоиндуцированный разрыв связи C–O пиранового кольца, что позволяет переключать молекулу между циклической бесцветной спироформой (SP) и открытой ярко окрашенной мероцианиновой формой (MC). Модификация таких молекул длинноцепочечными радикалами позволяет формировать на их основе планарные упорядоченные системы. Однако известно, что введение в светочувствительные соединения различных заместителей может приводить к изменению их функциональных характеристик. В этой связи актуальной задачей является установление взаимосвязи структура-свойство дифильных фотохромов. Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать функциональные группы, присутствующие в соединении, а также получить информацию о его конформации и межмолекулярных взаимодействиях. В настоящей работе проведено исследование структурных трансформаций ряда дифильных спиропиранов в результате фотохромных переходов с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Для 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолина] (MV1870), 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (MV1868) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо[f]хромен-3,2'-индолина] (MV1869) идентифицированы основные характеристические полосы поглощения в закрытой (SP) и мероцианиновой (MC) формах. Показано, что в результате фотоиндуцированного перехода SP-MC в инфракрасных спектрах происходит снижение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний C–O–C, и появление характеристической полосы поглощения валентного колебания карбонильной группы, что указывает на хиноидную форму исследуемых соединений в твердом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект FSSM-2023-0003; соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 1'-ГЕКСАДЕЦИЛ-3',3'-ДИМЕТИЛСПИРО[ХРОМЕН-2,2'-ИНДОЛИНА] И ЕГО ДИНИТРОЗАМЕЩЕННОГО АНАЛОГА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

Макшанова А.О.¹, Райтман О.А.^{1,2}

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

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

Молекулярные фотопереключателы – вещества, которые легко подвергаются фотоиндуцированной изомеризации между двумя термодинамически устойчивыми формами, существенно различающимися по своим физическо-химическим свойствам. В этом аспекте светочувствительные спироциклические соединения вызывают повышенный интерес благодаря высоким значениям эффективности фотоокрашивания и значительной спектральной разделенности фотопереключаемых изомеров. Фотоиндуцированная изомеризация спироформы в мероцианиновую форму в таких молекулах происходит в результате гетеролитического разрыва связи С-О хроменого кольца под действием УФ-света. Обратный переход соединения в исходное состояние может осуществляться термически или под действие света видимого диапазона. Кроме того, отличительной особенностью соединений данного класса является способность образовывать окрашенные комплексы с некоторыми металлами, что позволяет использовать такие фотохромы в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств. В связи с этим основной целью настоящей работы являлось изучение физико-химических и комплексобразующих свойств монослоев Ленгмюра на основе спиропирана 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолина] (MV-1870) и его динитрозамещенного аналога (MV-1957) в индивидуальных состояниях, а также в смесях с цетиловым спиртом в различных соотношениях. Установлено, что исследуемые дифильные спиропираны способны образовывать на поверхности водной субфазы устойчивые мономолекулярные пленки, проявляющие фотохромные свойства. Облучение УФ-светом монослоев как из индивидуальных спиропиранов, так и из их смесей с цетиловым спиртом приводит к смещению изотерм сжатия в сторону больших площадей, сопровождаемому ростом полосы поглощения, соответствующей мероцианиновой форме фотохрома. Показано, что введение в субфазу катионов меди также вызывает увеличение средней площади молекулы и появление в спектре поглощения полосы в области 520 нм, что свидетельствует об эффективном связывании данного металла спиропиранами на границе раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2023-179)

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ И ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ И ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Мамонов М.Д.^{1,2}, Аракчеев А.В.^{1,2}, Кройтор А.П.², Дмитриенко А.А.², Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4*

Координационные соединения, в которых возможно изменение спинового состояния металлоцентра (спин-кроссовер), представляют особый интерес для исследователей ввиду перспектив применения материалов на их основе в устройствах молекулярной электроники и спинтроники. Ранее было показано, что при принудительной аксиальной координации в смешанных монослоях тетрапиррольных комплексов Ni и Ru наблюдается обратимое изменение электронных спектров поглощения (ЭСП) монослоя, характерное для спин-кроссовера атома Ni [1].

В данной работе поставлена задача определения влияния свойств аксиальных и периферийных заместителей в исследуемых металлокомплексах на реализацию спин-кроссовера атома никеля и формирование координационного полимера (КП) в монослоях на поверхности раздела воздух/вода. Объектами исследования являются смешанные монослои Ленгмюра следующего состава: **I** *NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂*, **II** *NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂*, **III** *NiFTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂*. Компоненты монослоев отличаются донорностью аксиальных лигандов (*Pyz* и *DABCO*) во фталоцианинате рутения и акцепторностью периферии в порфиринате никеля.

При переходе от **I** к **II** (от *Pyz* (**I**) к более нуклеофильному *DABCO* (**II**)) наблюдается увеличение силы образующихся координационных связей между аксиальным лигандом и атомом никеля. Судя по ЭСП смешанного монослоя, при латеральном сжатии аксиальная координация атома никеля в монослое происходит при меньших значениях поверхностного давления.

Переход к более акцепторной периферии (система **III**) приводит к появлению характерных спектральных изменений уже на стадии формирования монослоя. С помощью одновременной *in situ* регистрации XANES спектров и ЭСП монослоя для системы **III** было впервые получено прямое доказательство принудительной аксиальной координации атома Ni на поверхности раздела воздух/вода. Такая координация должна вызывать изменение структуры расщепления энергетических уровней металла в поле лигандов, приводящее к спин-кроссоверу Ni и образованию КП.

1. Shokurov A. V. et al. Spin Crossover in Nickel (II) Tetraphenylporphyrinate via Forced Axial Coordination at the Air/Water Interface //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 14. – С. 4155.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00037

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ФТАЛОЦИАНИНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ¹²

Никитин И.А., Попков А.Д., Скворцов И.А., Стужин П.А.

Кафедра органической химии, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет (ИГХТУ), Иваново, Россия, 153000

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

Макроциклические фталоцианиновые комплексы известны для большинства ионов металлов Периодической таблицы элементов Менделеева, а также для некоторых неметаллов, таких как кремний (IV) и фосфор (V). В отличие от всех других элементов атом бора (III) из-за малого ионного радиуса и склонности к тетраэдрической координации не может образовывать связи со всеми четырьмя пиррольными атомами азота макроцикла. Вместо этого образуются диборные комплексы [1]. В их составе каждый из двух атомов бора, соединенных оксо-мостиком, образует связи с двумя соседними пиррольными атомами азота макроцикла и галогеном в аксиальном положении (или другим анионным лигандом). Следует отметить, что два атома бора могут занимать в фталоцианиновом кольце как цис-, так и транс-положение. О получении оксодиборного комплекса тетра-*трет*-бутил фталоцианина впервые сообщалось в статье научной группы Brothers [2]. По мере развития этой области химии можно ожидать появления интересных применений комплексов фталоцианинов с бором (III).

Целью настоящей работы стало исследование спектрально-люминесцентных свойств диборных комплексов замещённого фталоцианина [3] и его аналогов (Рис.1).

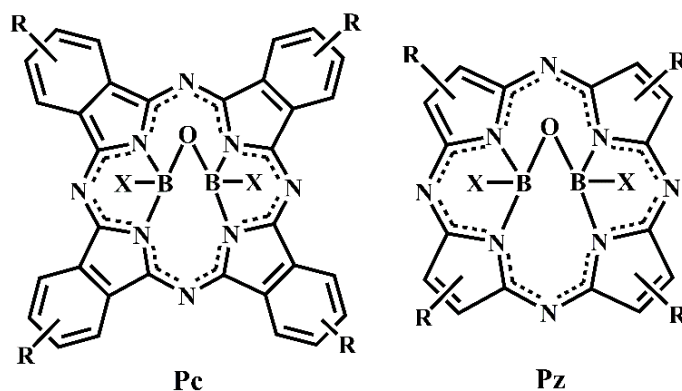


Рисунок 1. Структура замещенных диборных комплексов фталоцианина (Pc) и порфиразина (Pz).

1. Brothers P.J. / J. Chem. Commun. – 2008. – №. 18. – P. 2090 – 2102.
2. Tay A.C., P.J. Brothers. et al. / J. Angewandte Chemie. – 2019. – V. 131 – P. 3089 – 3093.
3. Nikitin I.A. et al. / J. Coord. Chem. – 2024. – V. 77. №. 11 – P. 1236 – 1255.

¹² Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 23-43-00136.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-ГЕКСАДЕЦИЛ-3,3,4'-ТРИМЕТИЛ-2'-Н-СПИРО[ИНДОЛИН-2,8'-ПИРАНО-[2,3-F] ХРОМЕН]-2'-ОНА В РАСТВОРАХ И В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Спицын Н.Ю.¹, Дегтярева В.А.¹, Райтман О.А.^{1,2}

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

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

E-mail: spitsyn.n.i@muctr.ru

В наши дни одним из самых быстро развивающихся направлений в науке и технике является молекулярная электроника. Её основная цель — разработать теоретические основы и технологические методы для создания электронных устройств на молекулярном уровне. К таким устройствам относятся электронные микросхемы, солнечные батареи, носители информации большой ёмкости, фоточувствительные элементы, химические сенсоры и многое другое. В качестве активных элементов в таких устройствах используются как отдельные молекулы, так и молекулярные ансамбли. В этом контексте перспективным классом для создания наноразмерных систем являются органические фотохромы-спиропираны. Они могут обратимо менять цвет, а также свои фотофизические, и физико-химические свойства под действием электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных, люминесцентных и кинетических характеристик 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'-Н-спиро[индолин-2,8'-пирано-[2,3-f]хромен]-2'-она в растворах и в монослоях Ленгмюра.

Облучение раствора спиропирана в ацетонитриле УФ-светом приводит к появлению и росту полосы поглощения в области 585 нм, что свидетельствует о переходе соединения в мероцианиновую форму. При увеличении полярности растворителя наблюдается гипсохромное смещение полосы поглощения, обусловленное отрицательным сольватохромизмом. Разрыв пиранового кольца и образование открытой формы является быстрым процессом ($t_{1/2}=5,5\text{с}$), в то время как процесс темновой релаксации с возвращением в исходное закрытое состояние является более продолжительным ($t_{1/2}=105\text{с}$ -в хлороформе; $t_{1/2}=38\text{с}$ - в ацетонитриле). Экспериментально установлено, что соединение образует стабильные монослои, свойствами которых можно управлять с помощью УФ-облучения. В работе показано, что изученное дифильное спиросоединение проявляет фотохромные свойства как в растворе, так и на границе раздела воздух/вода, что открывает широкие перспективы его применения в качестве активного компонента в фотоуправляемых устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПИРАЗИН АННЕЛИРОВАННЫХ СУБПОРФИРАЗИНОВ И ИХ ДИОКСИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Фазлыева А.М., Финогенов Д.Н, Скворцов И.А., Стужин П.А.

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

Среди трипиррольных гомологов фталоцианинов (трипирринов) циклического строения известны субфталоцианины, субпорфиразины и субпорфирины. К настоящему времени в ряду нециклических трипирринов, содержащих один или два N-мостика, синтезированы и изучены олигоизоиндолы^[1], диазатрипиррин^[2] и суббилиазин^[3]. Данные соединения имеют интересные фотофизические и редокс свойства, в связи с чем могут рассматриваться как перспективные фотоактивные материалы для фотовольтаики, как светоизлучающие диоды, анионные рецепторы и др^[2]. Их электронодонорные и электроноакцепторные свойства можно регулировать за счет введения различных периферийных заместителей.

В работе получена серия гексахлор-замещенных суб(аза)фталоцианинов и их бензо или нафтало-1,4-диоксин функционализированных производных (Рисунок 1). Для данных соединений изучены окислительно-восстановительные и фотофизические свойства в зависимости от природы заместителя и аннелированного фрагмента (бензол, пиразин). Впервые проанализирована возможность их деборирования и раскрытия субпорфиразинового макроцикла с целью получения трипиррина нециклического строения. Все соединения были охарактеризованы различными спектральными методами (УФ-видимая спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF, РСА монокристалла и др.).¹³

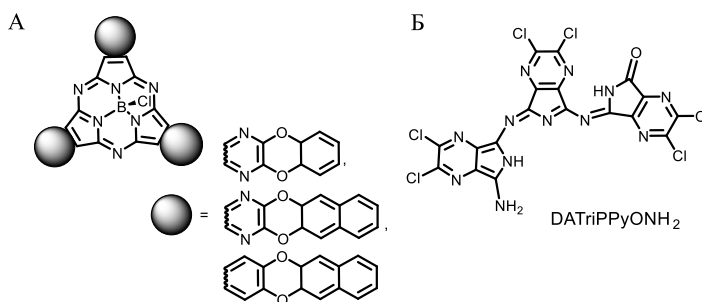


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых соединений

1. Zhang, Y. et al. *Organic Chemistry Frontiers*. – 2017. – 4(12). – С. 2364-2369.
2. Marx, B., Nemykin, V. N. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2023. – С. 363-372.
3. Schrage, B. R., et al. *Organic Letters*. – 2021. – 23(3). – С. 1076-1080.
4. Lavarda G., et al. *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Т. 51. – №. 23. – С. 9482-9619.

¹³ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 23-43-00136.

КОМПЛЕКСЫ AZA-BODIPY И AZA-GADIPY КАК НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ

Финогенов Д.Н.^{1,2}, Мак Д.², Ниоконг Т.², Стужин П.А.¹

1. *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy av. 7, Ivanovo, 153000, Russia.*

2. *Institute of Nanotechnology Innovation, Rhodes University, PO Box 94, Makhanda, 6140, South Africa*

Борные комплексы дипирролилметена (BODIPY) и их мезо-аза замещённые аналоги (aza-BODIPY) в последнее время вызывают большой интерес у учёных благодаря простоте синтеза и функционализации, а так же в качестве перспективных объектов для применения в биовизуализации и фотодинамической терапии (ФДТ).¹ В то же время благодаря разнообразию структур комплексы BODIPY находят применение не только в медицинских приложениях, но и в нелинейной оптике благодаря тому, что такие молекулы обладают значительными значениями гиперполяризуемости второго порядка, что значительно улучшает их свойства как ограничителей лазерного излучения что было продемонстрировано на примере 3,5-дितिениленвиниленовых BODIPY с электронно-донорными 2-тиофеновыми кольцами.² В нашей работе в качестве объектов были выбраны комплексы aza-BODIPY и aza-GaDIPY благодаря наличию поглощения в более красной области и более высокой интеркомбинационной конверсии (ISC) из синглетного в триплетное возбужденное состояние.¹⁴

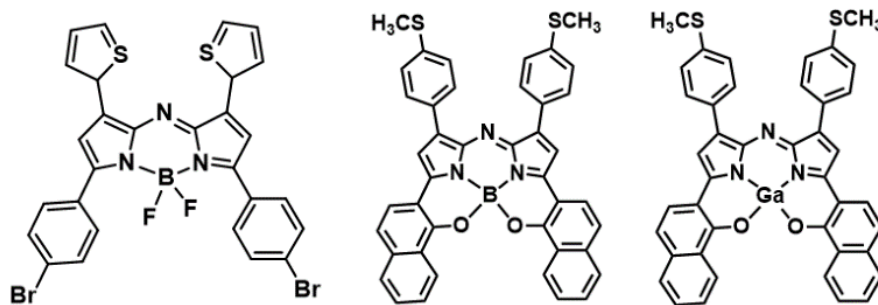


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых комплексов

1. Zhao B., et al. *Journal of Luminescence*, 2023, 263, 120099.

2. Harris J., et al. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(58), 14507-14514.

¹⁴ Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для обучения зарубежом (приказ № 836).

**СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АБИРАТЕРОНА С БИОМЕТАЛЛАМИ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Буйкин П.А.^{1,2}, Вологжанина А.В.¹, Корлюков А.А.¹

¹*Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия
peterzzz@mail.ru*

Абиратерона ацетат (AbirAc) является наиболее часто используемым АФС для лечения рака простаты и продается под торговыми марками Zytiga и Yonsa. На данный момент растворимость AbirAc в воде остается низкой, а его связывание в крови слабоизученным. Известно, что металлоорганические комплексы активных фармацевтических субстанций АФС с биометаллами обладают способностью контролируемого высвобождения АФС и могут приводить к улучшению растворимости активного вещества. В связи с этим, в данной работе были впервые получены комплексы AbirAc с переходными металлами, решены их кристаллические структуры и изучена их растворимость в различных системах.

В процессе выполнения работы были получены четырнадцать новых металлоорганических комплексов, три из которых представляют собой порфириновые комплексы Fe(II) и Zn. По данным DFT расчета было установлено, что взаимодействие ионов металла с пиридиновым атомом азота AbirAc прочнее, чем с молекулами растворителя или анионами (нитрат, ацетат). При этом наиболее прочные связи молекула AbirAc образует с Fe(II) и Co(II). Наличие порфиринового фрагмента дополнительно стабилизирует комплекс за счет слабых внутримолекулярных взаимодействий между стероидным фрагментом абиратерона и π -системой порфирина. Однако, порфириновый комплекс Zn с AbirAc остается стабильным только в низкополярных растворителях, в то время как в полярных растворителях наблюдается высвобождение АФС. Такая особенность комплекса делает его перспективным в качестве металлофармацевтического препарата.

По результатам работы была опубликована статья в журнале *Pharmaceutics*.
[1]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-13-00241.

- [1] Buikin P., Vologzhanina A., Novikov R., Dorovatovskii P. and Korlyukov A. Abiraterone Acetate Complexes with Biometals: Synthesis, Characterization in Solid and Solution, and the Nature of Chemical Bonding // *Pharmaceutics*, 2023, **15**, 2180.

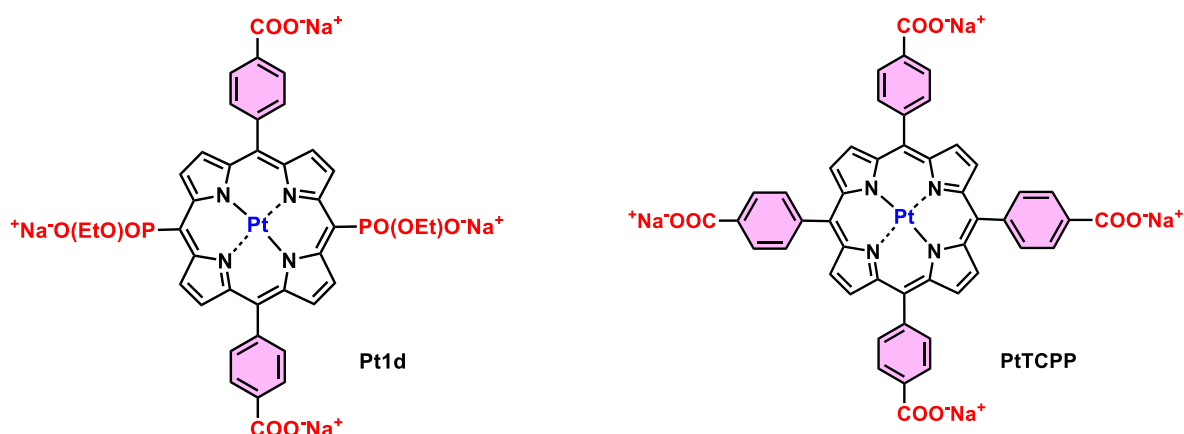
ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КАРБОКСИ- И ФОСФОНАТЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹⁵

Ермакова Е.В.¹, Волостных М.В.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}.

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail: dr.evermakova@phycs.ac.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31.

Порфирины и их металлокомплексы широко используются в качестве основы оптических сенсоров, позволяющих обнаруживать и определять следовые количества различных аналитов в водных средах. Однако, склонность плоских порфириновых молекул к образованию агрегатов как в твердом виде, так и в растворе может существенно ограничивать их эффективность. Одним из способов решения данной проблемы является введение на периферию порфиринового макроцикла функциональных групп, препятствующих формированию агрегатов.



В связи с этим в данной работе синтезированы новые комплексы платины(II) с карбокси- и фосфонатзамещенными порфиринами (PtTCPP и Pt1d), исследована их фотостабильность и агрегационное поведение в водных растворах. Показано, что введение в молекулу объемных отрицательно заряженных фосфонатных заместителей препятствует образованию агрегатов и повышает фотостабильность комплекса. Для наиболее фотостабильного мономерного комплекса Pt1d были подробно исследованы фотофизические свойства в воде. Была продемонстрирована эффективность данного комплекса в качестве оптического сенсора для обнаружения молекулярного кислорода в водной среде.

¹⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 24-73-10227.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СОВМЕЩЕННОЙ БНЗТ/МРТ ТЕРАПИИ¹⁶

Жданов А.П.¹, Монич С.В.², Бунин Д.А.³, Липенгольц А.А.⁴, Мартынов А.Г.³, Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Жижин К.Ю.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Москва, Ленинский пр., 31; E-mail: zhdanov@igic.ras.ru*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1 с. 3.*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский пр., 31 корп. 4.*

⁴*НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина,
Москва, Каширское ш., 23.*

Неинвазивная *in vivo* визуализация препаратов для прогностической оценки и эффективности нейтрон-захватной терапия (НЗТ) в настоящее время является одним из лимитирующих факторов для широкого применения данной технологии лечения злокачественных опухолей в том числе как метода выбора первой линии лечения. Величина поглощенной дозы в НЗТ на 50-80% определяется реакцией взаимодействия нейтронов с бор-содержащим препаратом, а потому знание истинной концентрации бора в нормальных и опухолевых тканях является основой качественного планирования и достоверной оценки поглощенной дозы при НЗТ. В связи с этим создание стабильного нетоксичного борсодержащего препарата, содержащего гадолиний для визуализации данного соединения методом МРТ без дополнительной химической модификации, является одной из наиболее актуальных задач в химии кластеров бора и создании препаратов для НЗТ.

В работе рассмотрены методы получения конъюгатов производных клозо-декаборатного аниона и фталоцианинатов металлов. Для получения целевых продуктов использовали как функционализацию фталоцианинов с амино- и гидроксифункциональными группами, так и модификацию фталодинитрилов с последующей темплатной тетрамеризацией.

Для одного из полученных комплексов гадолиния(III) была исследована возможность применения в качестве контрастного агента. Были получены следующие значения T1- и T2-релаксивностей для комплекса гадолиния в водном растворе с 20% содержанием диметилсульфоксида при температуре 20°C: $r_1 = 6,1 \pm 0,7$ [1/(с*мМ)], $r_2 = 47,8 \pm 0,9$ [1/(с*мМ)]. Также было проведено исследование на лабораторных животных. При введении мышам линии Balb/C внутривенно раствора с комплекса гадолиния с концентрацией вещества ~ 10 мг/мл были сняты магнитно-резонансные T1-взвешенные томограммы (FSE 2D последовательность со следующими параметрами: TR= 679 мс, TE=9,09 мс).

¹⁶ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292).

МОДИФИКАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ СИЛИКОНОВЫМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАУЧУКАМИ

Журавлев П.А., Солдатов М.А., Чернышев И.А.

*ФГБОУ ВО Российский Химико-Технологический
Университет
им. Д.И. Менделеева
E-mail: zhuravlevpaul@mail.ru*

Защита поверхности пористой кварцевой керамики от влаги окружающей среды является одним из самых острых вопросов в области ракетостроения. Для этих целей используют лакокрасочное покрытие снаружи и пропитывающий состав внутри.

Кремнийорганические лакокрасочные покрытия отлично проявляют себя в качестве термостойких, атмосферостойких и влагостойких покрытий, но имеют один существенный недостаток, а именно, покрытия на основе полиорганосилоксанов обладают слабыми физико-механическими свойствами. Проблему физико-механических свойств можно решать двумя способами: синтезом полиорганосилоксанов с лучшими прочностными характеристиками и модификацией уже имеющихся коммерчески выпускаемых материалов.

В данной работе проводилась модификация коммерческих кремнийорганических смол на основе полиметилфенилсилоксана и смеси полиметилфенилсилоксана с глифталевой смолой силиконовыми термостойкими низкомолекулярными каучуками (СКТН). По результатам испытаний наблюдалось экстремальное улучшение свойств покрытий при модификации полифенилсилоксана с глифталевой смолой при использовании СКТН-А. Повышается прочность плёнки, твёрдость и эластичность, при этом не изменяется адгезия к подложке. Покрытие такого состава отличается хорошим внешним видом, розливом и блеском, не имеет фазовых включений и расслоений. Дополнительно при введении в такие покрытия АГМ-9 улучшились визуальные характеристики покрытий, гетерофазные включения стали едва различимыми, но в то же время значительно ухудшились прочностные характеристики. Системы с АГМ-9 обладают повышенной твердостью и хрупкостью, вероятно причиной этому послужило увеличение степени сшивки системы.

Полученные модифицированные при помощи СКТН-А смолы на основе полифенилсилоксана перспективны для создания на их основе грунт-эмалевых кремнийорганических лакокрасочных покрытий с улучшенными физико-механическими характеристиками для защиты поверхностей из пористой кварцевой керамики.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЦЕНТРА ВЕТВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Кирилэ Т.Ю.¹, Козина Н.Д.¹, Теньковцев А.В.¹, Филиппов А.П.¹

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,
г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
tatyana_pux@mail.ru*

Поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ) обладают рядом интересных физических и химических свойств, которые делают их привлекательными для использования в различных областях науки и технологии. Одна из главных особенностей данного класса полимеров является их термочувствительность в растворах. Особое внимание привлекают звездообразные термочувствительные полимеры. Варьируя условия синтеза, можно изменять гидрофобность и размеры ядра, состав, длину и число лучей.

В работе исследованы звездообразные ПаОЗ, центрами ветвления которых служили каликс[8]арен (К8А) и гексаазоциклофан (ЦФ6) (Рис.1). В качестве лучей звездообразных полимеров были выбраны более гидрофобный поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) и более гидрофильный поли-2-этил-2-оксазолин (ПэОЗ) (Рис. 1). В случае К8А функционализацию проводили по верхнему и/или нижнему ободу, получая при этом 8-ми лучевые звездообразные ПаОЗ или 16-ти лучевые ПаОЗ.

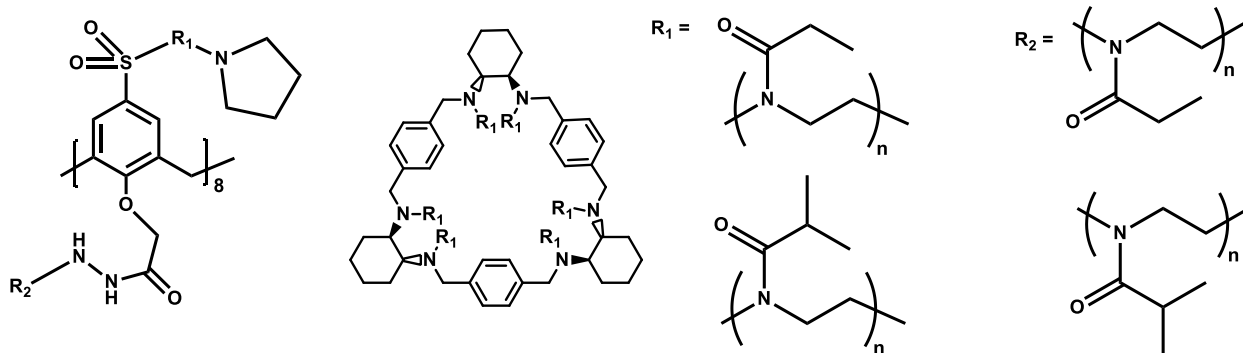


Рис.1 – Структурные формулы звездообразных ПаОЗ.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики получены молекулярные массы образцов, их гидродинамические радиусы и характеристические вязкости в органических растворителях. Процессы самоорганизации в водно-солевых растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии. Определены температуры фазового разделения и получены характеристики растворов. Показано, что температуры фазового разделения для звездообразных ПаОЗ с ЦФ6 ядром выше, чем для звезд с каликсареновым центром ветвления, что объясняется разным числом лучей и различной внутримолекулярной плотностью макромолекул.

ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ РЕЗОРЦИНАРЕНА НА ПРИМЕРЕ САМОСБОРКИ В МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ-ВОДА

Масленников А.А.¹, Аракчеев А.В.², Селектор С.Л.², Зиганшина А.Ю.³, Антипин И.С.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18

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

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
КазНЦ РАН

andrey.maslennikov.02@mail.ru

AAMaslennikov@stud.kpfu.ru

Электро- и фотохромные материалы, способные изменять свой цвет под воздействием электрического тока или света, представляют большой интерес для создания различных устройств. Особую привлекательность для этих целей представляют соединения, демонстрирующие высокую контрастность цветовых изменений, многоцветность и улучшенную долговременную стабильность. Виологены - это широко известный класс электрохромных соединений, обладающих способностью обратимо изменять степень окисления и цвет под действием электрического тока. Их свойства можно регулировать путем модификации заместителей у азота в пиридинных кольцах или введением в жесткую матрицу. Такие изменения позволяют оптимизировать переключаемые свойства, такие как скорость переключения цвета, стабильность при многократных циклах переключения и общая производительность материала.

В докладе будет представлен кавитанд резорцинарена, модифицированный виологеновыми группами, расположенными по верхнему ободу. Данное соединение обладает уникальными свойствами самосборки, что делает его перспективным для создания новых материалов с электрохромными и фотохромными свойствами.

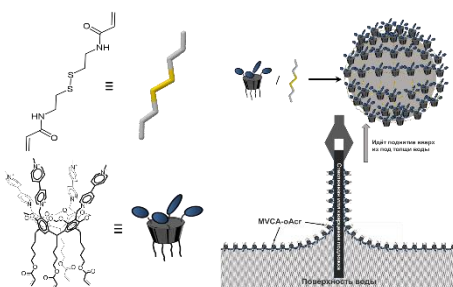


Рис. 1 Строение виологен резорцинарен-кавитанда и образование полимерных структур на его основе в микроэмульсионной среде и на границе раздела фаз воздух-вода.

КОНЬЮГАТЫ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ С АНТРАЦИКЛИНОВЫМИ АНТИБИОТИКАМИ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ В ОНКОЛОГИИ

Медведев Д.Ю.^{1,2}, Островерхов П.В.¹, Данилова Д.К.², Селектор С.Л.², Грин М.А.¹

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

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

На сегодняшний день в терапии онкологических заболеваний наряду с классическими подходами (химиотерапия, хирургическое лечение и т.д.) успешно используются альтернативные методы (фотодинамическая терапия (ФДТ), борнейтронозахватная терапия и т.д.) как для терапевтических, так и для диагностических целей.

В данной работе был получен и исследован ряд соединений для комбинированной ФДТ (рисунок 1), сочетающей фотоактивируемую деградацию с химиотерапевтическим воздействием. В качестве тумаротропной и фотоактивной составляющей был выбран метиловый эфир феофорбида *a*, химиотерапевтическая компонента была представлена антрациклиновыми антибиотиками, а селективность обеспечивалась наличием у нескольких конъюгатов в линкерном фрагменте дисульфидной связи, поскольку она лабильна в условиях избытка низкомолекулярных восстановителей, например, эндогенного глутатиона, сверхэкспрессируемого некоторыми линиями раковых клеток.

Структуры соединений анализировались комплексом ФХМА: масс-спектрометрией и ¹H ЯМР спектроскопией. Фотоактивность изучалась на модельных мембранах – монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Блуджетт (ПЛБ), сформированных из липидов и исследуемых соединений. Для оценки степени фотодegradации моделей использовались изменения давления монослоя, а также изменения краевого угла смачивания ПЛБ при облучении. Исследования *in vitro* проводились на клеточной линии аденокарциномы молочной железы человека MCF-7. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности изучаемых соединений в области лечения онкологических заболеваний.

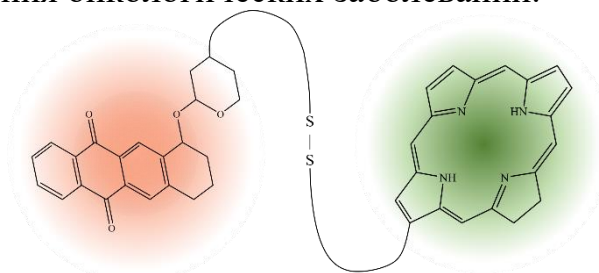


Рисунок 1. Общая структура полученных соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-01276)

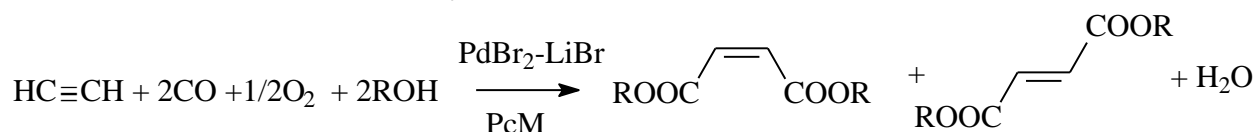
ФТАЛОЦИАНИНЫ СО И FE В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Прохоров С.А., Жулдузбаева Ж.М., Лумбунов Е.Э., Матросова Ю.А.,
Ошанина И.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Реакции окислительного дикарбонилирования ацетилена, которые позволяют получать эфиры малеиновой и фумаровой кислот, проводят в полифункциональных каталитических системах, содержащих комплексы Pd(II) и компоненты, способствующие окислению восстановленных форм Pd. Ранее было показано, что использование фталоцианинов Co и Fe в качестве компонентов каталитической системы на основе PdBr₂-LiBr позволяет селективно получать малеиновый ангидрид при низком P_{O2} (0.1 ат) [1].

В работе изучается возможность получения метиловых эфиров фумаровой (ДМФ) и малеиновой (ДММ) кислот в процессе окислительного дикарбоксилирования ацетилена. Показано, что при контакте газовой смеси CO, C₂H₂, O₂ с раствором PdBr₂-LiBr-МеОН образуется металлический Pd. Поглощения газов в данном опыте не наблюдалось. Использование PсСо или PсFe предотвращает восстановление Pd и делает систему каталитической.



Изучено влияние различных PсM на скорости и селективности образования ДММ, ДМФ. Показано, что в системе PdBr₂-LiBr-PсM-МеОН замена PсСо на PсFe снижает скорость реакции и селективности образования ДММ и ДМФ относительно C₂H₂ и СО. Соотношение количеств ДММ и ДМФ сохраняется неизменным.

Показано, что использование бинарного растворителя ацетонитрил (АН) - МеОН или адиподинитрил(АДН) - МеОН, в системе PdBr₂-LiBr-PсСо не целесообразно, так как это приводит к снижению скорости реакции. В опытах с PсFe использование дополнительного растворителя не влияет на скорость реакции дикарбонилирования, но заметно увеличивает селективность образования ДММ и ДМФ относительно СО и C₂H₂.

Наибольшее количество эфиров получено в системе PdBr₂-LiBr-PсM-МеОН-АДН при использовании дибутилсульфомаил замещенного ((C₄H₉)₂SO₂N)₄PсFe. Селективность образования ДММ и ДМФ по реагентам в этой системе ~ 90 и 10%, соответственно.

[1] Л.Г. Брук, А.П. Козлова, И.В. Ошанина, О.Н. Темкин, О.Л. Каляя. // Известия Академии Наук, Серия химическая. 1999. №10. С. 1899-1905.

ВЛИЯНИЕ ГЕМИКУРКУМИНОИДА НА СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ 10,12-ПЕНТАКОЗАДИИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Скворцова Н.Г.¹, Александрова А.В.¹, Ахмадеев Б.С.², Мустафина А.Р.²,
Селектор С.Л.¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
КазНЦ РАН, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8*

Полидиацетилены (ПДА) привлекательны как интеллектуальные материалы благодаря своим уникальным свойствам. Они могут быть структурированы в виде объемных материалов, многослойных и монослойных пленок, полимеризованных везикул или включены в состав нанокомпозитов. В данной работе рассматривается 10,12-пентакозадиеновая кислота (PCDA), для которой при УФ-облучении характерна полимеризация и хроматический переход от синей формы к красной, которая обладает сильным поглощением и флуоресценцией в видимой области. Особый интерес для применения ПДА представляет возможность управлять их оптическими свойствами путем подбора заместителей в составе мономеров, или введения модифицирующих добавок, например, гемикуркуминоида (HCur), как в нашем случае.

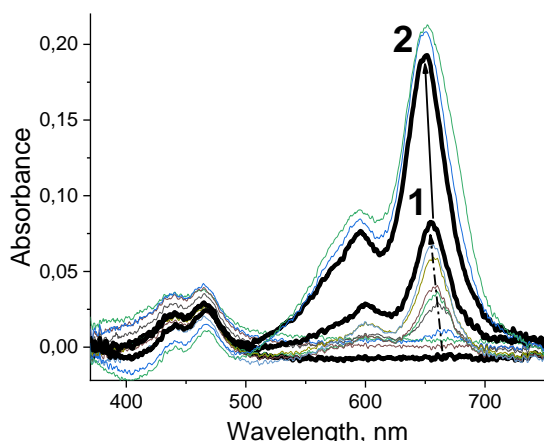


Рис. 2. Спектры поглощения смешанного монослоя HCur:PCDA 1:10, полученные (1) в течение 35 минут после достижения поверхностного давления 40 мН/м; (2) после 10 сек. УФ облучения.

660 нм, характерная для синей формы полимера PCDA. После облучения этого же слоя УФ-лампой в течение 10 сек интенсивность этой полосы возрастает незначительно. Для индивидуального монослоя диацетилена образование синей формы при таких же условиях эксперимента не наблюдается, что говорит о том, что использование смешанного раствора с гемикуркуминоидом HCur приводит к изменению упаковки PCDA в монослое и гибкости его алкильных частей.

На границе раздела воздух-вода были получены смешанные монослои HCur и PCDA в соотношении 1:10 соответственно. Добавление гемикуркуминоида к диацетиленовому мономеру приводит к значительной стабилизации монослоя по сравнению с индивидуальным монослоем диацетилена. Более того, впервые обнаружено, что в присутствии HCur полимеризация PCDA с образованием синей формы полимера может происходить без УФ-облучения. При сжатии смешанного монослоя до поверхностного давления 40 мН/м и дальнейшем поддержании такого давления, в спектре монослоя появляется полоса поглощения в области

НОВЫЙ ОКТАКАРБОКСИСТИРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ТЕТРАДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИН – СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ¹⁷

Сухов Д.С., Фазлыева А.М., Скворцов И.А., Стужин П.А.

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

Создание супрамолекулярных структур на основе макроциклов фталоцианинового (Pcs) типа является чрезвычайно интересным направлением и привлекает внимание специалистов из области молекулярной электроники, катализа, медицины и много другого. [1,2]. Физико-химические свойства Pcs могут быть тонко настроены за счет введения периферийных заместителей и/или замены бензольных колец на гетероциклические фрагменты (например, на 1,4-дiazепиновые).

Среди тетрадиазепинопорфиразинов (TDzPzs) известны макроциклы, содержащие стирильные фрагменты [3,4], фотофизические особенности которых обусловлены взаимным влиянием двух сопряженных π -хромофоров – порфиразинового и объемным экзоциклическим заместителем.

В настоящей работе впервые получен карбокси-стирил и метокси-карбонил-замещенный 1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрил. На основе данного предшественника был получен соответствующий тетрадиазепинопорфиразинат магния (II). Состав и строение всех соединений подтверждены на основании ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI. В докладе также будут представлены и подробно обсуждены агрегационные свойства нового TDzPzMg в различных растворителях и условиях.

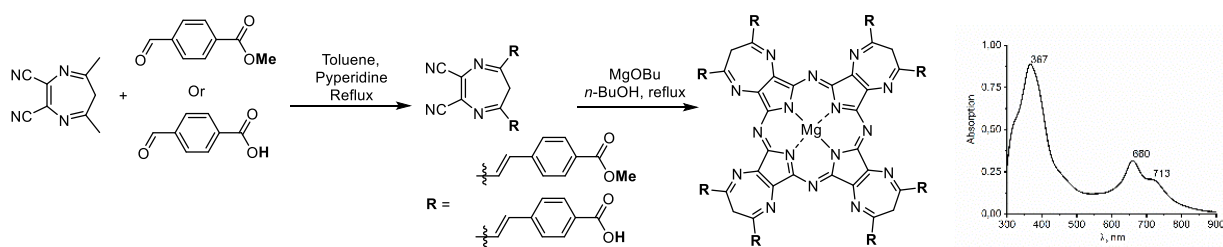


Рисунок 2

1. Antipin I.S. et al. *Rus. Chem. Rev.* V. 90. – N. 8 – P. 895-1107;
2. Koifman O.I. *Macroheterocycles.* 2020. V. 13. – N. 4. – P. 311-467;
3. Stuzhin P.A., et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* –2012. –N. 16. – P. 968-976.
4. Piskorz J., et al. *Inorg. Chem. Comm.* – N. 20. – 2012. – P. 13-17.

¹⁷ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 23-43-00136.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Borzhitskaya E.O., 16
Demina A.I., 16
Durnev D.A., 16
Dyachkova A.Yu., 16
Grin M.A., 16
Luneva K.V., 16
Maksim Hulnik, 27
Medvedev D.Yu., 16
Ostroverkhov P.V., 16
Plotnikova E.A., 16
Pogoriliyy V.A., 16
Sergei Kostjuk, 27
Shelyagina A.P., 16
Абель А.С., 10
Александрова А.В., 26, 58
Антипин И.С., 12, 55
Аракчеев А.В., 4, 26, 33, 43, 55
Арсланов В.В., 6, 29
Ахмадеев Б.С., 58
Баранова К.С., 34
Бессмертных-Лемен А.Г., 10
Бирин К.П., 20, 29
Бортневская Ю.С., 11, 37
Брагина Н.А., 7, 11, 37
Будылин Н.Ю., 40
Буйкин П.А., 50
Бунин Д.А., 52
Вологжанина А.В., 50
Волостных М.В., 51
Волошин Я.З., 8
Вяльба Ф.Ю., 7
Голубев А.А., 34
Горбунова И.Ю., 17
Горбунова Ю.Г., 9, 51, 52
Горлов М.В., 36
Градова М.А., 37
Грин М.А., 56
Данилова Д.К., 56
Дегтярева В.А., 35, 45
Демина Л.И., 9
Дмитриенко А.А., 43
Дудкин С.В., 8
Дураков С.А., 23
Енакиева Ю.Ю., 9
Ермакова Е.В., 10, 29, 51
Есин А.С., 36
Жданов А.П., 52
Жданова К.А., 7, 11, 37
Жигилева Е.А., 9
Жижин К.Ю., 52
Жулдузбаева Ж.М., 57
Журавлев П.А., 53
Зайцев М.В., 20
Зайченко Н.Л., 15
Замалютин В.В., 23
Захаров Н.С., 11, 37
Зиганшина А.Ю., 12, 55
Карпеченко Н.Ю., 11, 37
Карпова Е.А., 38
Кербер М.Л., 17
Кирилэ Т.Ю., 54
Клюев А.Л., 4
Козина Н.Д., 54
Колоколов Ф.А., 30
Коннова Г.Н., 28
Консурова С.А., 39
Коптяев А.И., 32
Корлюков А.А., 50
Котенев В.А., 22
Кройтор А.П., 43
Крутских Д.В., 40
Крылов Д.И., 29
Кузнецов А.А., 31
Кузнецов И.О., 41
Кутасевич А.В., 35
Лапшина Д.А., 20
Липенгольц А.А., 52
Лумбунов Е.Э., 57
Любимов А.В., 15
Мак Д., 47
Макшанова А.О., 42
Мамонов М.Д., 43
Мансурова Э.Э., 12
Мартынов А.Г., 9, 33, 43, 52
Масленников А.А., 12, 55
Матросова Ю.А., 57

Медведев Д.Ю., 56
Митянов В.С., 30, 35
Монич С.В., 52
Морозов А.Н., 15, 30, 41
Мустафина А.Р., 58
Н.В. Коновалова, 14
Никитин И.А., 44
Ниоконг Т., 47
Островерхов П.В., 56
Ошанина И.В., 57
Панченко П.А., 26
Плюснина И.О., 40
Полунин С.В., 17
Поляков В.А., 36
Попков А.Д., 44
Прохоров С.А., 57
Райтман О.А., 2, 4, 13, 15, 18, 30, 35,
36, 42, 45
Савельева И.О., 7
Сафонова Е.А., 15
Селектор С.Л., 2, 19, 26, 33, 43, 55, 56,
58
Селивантьев Ю.М., 30
Сенчихин И.Н., 9
Скворцов И.А., 20, 44, 46, 59
Скворцова Н.Г., 58
Солдатов М.А., 21, 34, 38, 39, 40, 53
Солдатова А.Е., 31
Спицын Н.Ю., 45
Стенина И.А., 9
Стужин П.А., 20, 44, 46, 47, 59
Сукорева С.М., 11
Сухов Д.С., 59
Сысоев А.А., 38
Тактаева А.Х., 13
Теньковцев А.В., 54
Травкин В.В., 32
Тюрин Д.Н., 2, 4, 22
Уварова Е.С., 30
Усанёв А.Ю., 11
Фазлыева А.М., 20, 46, 59
Филиппов А.П., 54
Финогенов Д.Н., 46, 47
Флид В.Р., 23
Харламова А.Д., 10
Цегельская А.Ю., 31
Цивадзе А.Ю., 9
Чернышев В.В., 9
Чернышев И.А., 53
Чуфарин А.Е., 20
Шамсиев Р.С., 23
Шапагин А.В., 40
Ширяев Н.А., 37
Шутова А.В., 12
Щербина А.А., 40
Ярославцев А.Б., 9

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	5
Устные доклады.....	25
Стендовые доклады.....	49
Алфавитный указатель.....	61

**X Международная конференция по физической химии краун-со-
единений, порфиринов и фталоцианинов, 23–27 сентября 2024 г.,
Туапсе., 65с.**

Сборник тезисов докладов
Под редакцией Райтмана О.А., Тюрина Д.Н.

Подписано в печать 09.09.2024г.

Формат 60x84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 80 экз.

Заказ № 21

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Тюрин Д.Н.