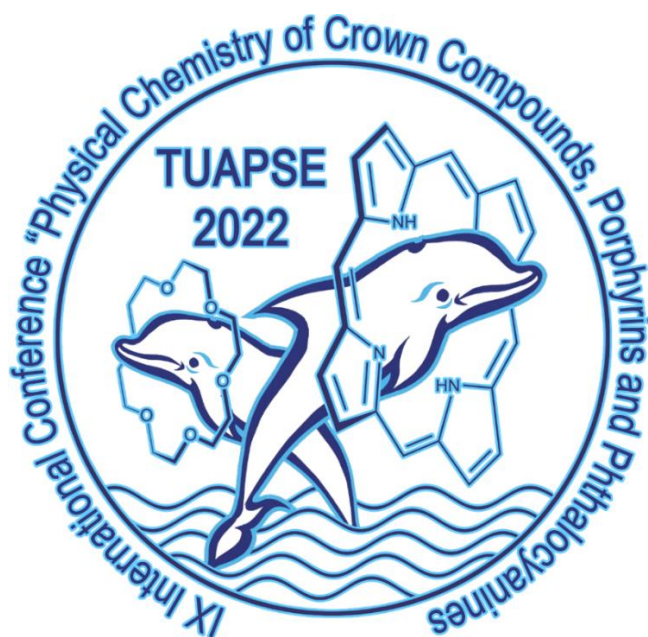


Российская Академия наук
Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
ООО Сайнтифик



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

19 сентября – 23 сентября 2022 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:
IX Международная конференция. 19-23 сентября, 2022. Сборник тезисов докладов.** – М.: ИФХЭ РАН, 2022. – 73с.

С 19 по 23 сентября 2022 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится IX Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, 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 «Сайнтифик»**. Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 73 стр., содержащий 60 работ, позволяет ознакомиться со всем спектром представленной на конференции научной информации. В издании представлены исследования 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 методы их супрамолекулярной сборки.

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

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. академик РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва) – председатель
2. академик РАН Ю.Г. Горбунова (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. Председателя
3. профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
4. д.х.н. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
5. академик РАН М.В. Алфимов (ЦФ РАН, Москва)
6. член-корр. РАН И.С. Антипин (КГУ, Казань)
7. академик РАН И.П. Белецкая (МГУ, Москва)
8. профессор И.В. Воротынцев (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
9. член-корр. РАН С.П. Громов (ЦФ РАН, Москва)
10. профессор РАН С.З. Вацадзе (МГУ, Москва)
11. prof. Guilard R. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)
12. Dr. Denat F. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)
13. академик РАН Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН, Москва)
14. академик НАНУ Г.Л. Камалов (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)
15. академик РАН О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново)
16. д.х.н., профессор РАН А.Г. Мажуга (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
17. академик РАН В.И. Минкин (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
18. академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва)
19. академик РАН О.Г. Синяшин (ИОФХ РАН, Казань)
20. д.х.н. Щербина А.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
21. 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), академик РАН О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново), 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. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Клюев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)
Тюрин Д.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)

Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
Селивантьев Ю.М. (РХТУ, Москва)
Сафонова Е.А. (РХТУ, Москва)
Спицын Н.Ю. (РХТУ, Москва)
Аракчеев А.В. (РХТУ, Москва)
Дегтярева В.А. (РХТУ, Москва)
Ращевская Р.О. (РХТУ, Москва)

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В 2D СИСТЕМАХ И МЕТОДЫ ИХ РЕГИСТРАЦИИ

Селектор С.Л., Александрова А.В.

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

Доклад посвящён аналитическому обзору современных представлений о механизмах молекулярных переключений в 2D системах, индуцируемых латеральным сжатием и/или облучением светом с различной длиной волны. Приведены примеры структурных переключений в монослоях при латеральном сжатии, приводящих к значительным изменениям оптических характеристик системы. Редокс-изомерные молекулярные переключатели рассмотрены на примере тетрапиррольных комплексов лантанидов. Описаны и охарактеризованы впервые реализованные нами переключатели, основанные на изменении спинового числа металлоцентра.

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 бисфталоцианинатах лантанидов, относятся УФ и рентгеновское облучение, микроокружение, ориентация молекул в монослое и степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце.

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 образования пятой и шестой координационных связей при аксиальной координации. Показана роль периферических заместителей в обеспечении стабильности нового спинового состояния иона никеля. Показана возможность получения ультратонких плёнок с заданным спиновым состоянием. Для каждой системы подробно описаны физико-химические методы, которые могут быть использованы для регистрации исследуемых переключений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №19-73-20236

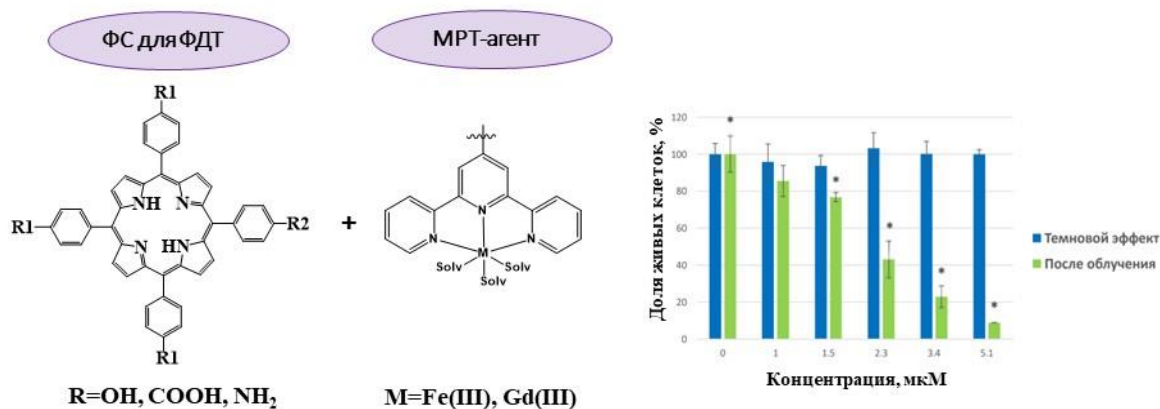
СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 4'-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Брагина Н.А.¹, Иванцова А.В.¹, Вяльба Ф.Ю.¹, Ежов А.В.¹, Карпеченко Н.Ю.², Жданова К.А.¹

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

Создание конъюгатов тетрапирролов с производными 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина, способными координировать металлы независимо от их ионного радиуса, является важным и актуальным исследованием в области диагностики и лечения злокачественных новообразований. Конъюгаты такого типа являются перспективными объектами исследования в качестве потенциальных тераностических агентов.

Разработаны стратегии синтеза конъюгатов с хелатирующими заместителями. Так, были использованы мезо-арилпорфирины с рядом заместителей (ОН, СООН, NH₂) и производные 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина, подобраны условия проведения реакций и выделения продуктов, детальные исследования по установлению строения полученных соединений.



Для полученных конъюгатов была изучена их способность к комплексообразованию с металлами Gd(III), Fe(III), Mn(II), полученные металлокомплексы охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа. В результате исследования жизнеспособности клеток (МТТ – тест) *in vitro* установлено, что ряд соединений не обладает токсическим эффектом в темновых условиях в изученном диапазоне концентраций, а при облучении выявляется заметная светоиндуцированная токсичность. Полученные соединения являются перспективными для дальнейших исследований в качестве тераностических агентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №21-13-00078).

NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN PHOTOSENSITIZERS FOR ANTIMICROBIAL AND ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY¹

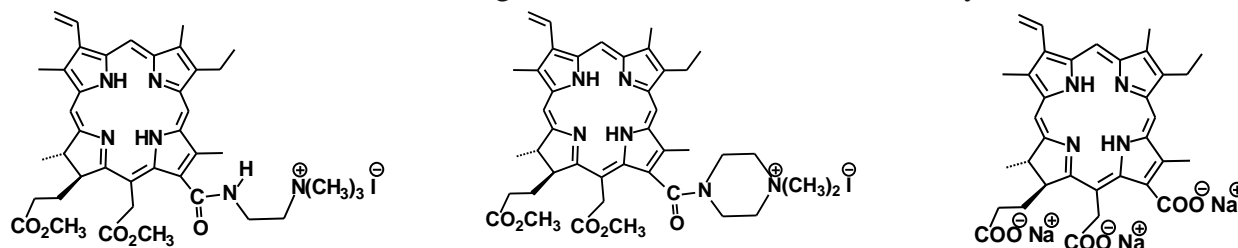
Kustov A.V.^{1,2}, Berezin D.B.², Kukushkina N.V.^{1,2}, Morshnev P.K.^{1,2}, Shukhto O.V.², Zorin V.P.³, Zorina T.E.³

¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya str., 1

² Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153012 Russia, Ivanovo, Sheremetev av, 7

³ Belarussian State University, Belarus, Minsk, Nezavisimosti av, 7
E-mail: kustov@isuct.ru

Photodynamic therapy (PDT) is a successful and easily repeatable technique for treating localized bacterial, fungi or viral infections and is widely used in clinical oncology for photoinactivation of superficially located tumors [1, 2]. PDT consists of three essential non-toxic components: a photosensitizer (PS), light and molecular oxygen which together generate highly toxic singlet oxygen, ¹O₂. The latter rapidly induces significant toxicity leading to cell death *via* apoptosis, necrosis or autophagy. Most of the photoactive molecules in PDT have a tetrapyrrole structure, similar to that in natural dyes, such as hemoglobin or chlorophyll (see, for example, the Figure). However, despite of great success of clinical PDT there are several limitations of the second generation PSs which are currently in use [3].



In this report, we compare the well-established PS chlorin e₆ trisodium salt (the right-hand structure in the Figure) with two novel monocationic chlorin PSs (the central and right-hand structures) which are considered here as potential agents for antimicrobial and antitumor PDT. Synthesis, photostability, solubility values both in water and carrier solutions, partition coefficients, singlet oxygen quantum yields, PS-carrier binding, tumor cell accumulation and photoinactivation as well as the antimicrobial activity of these chlorins are compared and discussed in detail.

[1] Kustov A.V.; Privalov O.A.; Strelnikov A.I.; Koifman O.I. *et al. J. Clin. Med.* **2022**, *11*, 233.

[2] Kustov A.V.; Morshnev Ph.K.; Kukushkina N.V. *et al. Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5294.

[3] Kustov A.V., Berezin D.B, Strelnikov A.I., Lapochkina N.P. Antitumor and antimicrobial photodynamic therapy: mechanisms, targets, clinical laboratory research. A practical guide. A.K. Gagua ed., Moscow, Largo, 2020, 108 p. (in Russian)

¹ This research was supported by Russian Science Foundation (project N 21-13-00398)

ФОТОХРОМИЗМ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ 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*

Одним из важных направлений супрамолекулярной химии является молекулярный дизайн, синтез и изучение физико-химических свойств фотохромных соединений. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт, самоорганизованные адсорбционные слои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных поверхностей. С развитием ультратонких оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра фотохромных соединений направлены на установление связи между структурной организацией этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны (СП) и их производные спиронафтоксазины (СНО), обладающие высокой термической стабильностью, узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Однако свойства этих соединений в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт до сих пор практически не изучены. В настоящей работе проведен анализ результатов исследования фотохромных свойств пленок СП и СНО на границе раздела воздух/вода. Обсуждаются кинетические закономерности фотопревращений этих соединений в растворах и в монослоях Ленгмюра. Рассмотрены хемосенсорные свойства и фотофизические характеристики спиросоединений в мономолекулярных пленках. Отдельное внимание в докладе уделяется обнаруженному фотомеханическому эффекту в монослоях спиропиранов и спиронафтоксазинов. Полученные результаты свидетельствуют о широких перспективах применения монослоев из органических фотохромов в качестве молекулярных переключателей и рабочих элементов наноразмерных механизмов.

ФТАЛОЦИАНИНАТО- И ПОРФИРИНАТОКЛАТРОХЕЛАТЫ: ДИЗАЙН, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРОЕНИЕ¹

Дудкин С.В.¹, Волошин Я.З.^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, 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

Фталоцианинато- и порфириноклатрохелаты являются примерами гибридных полиопных соединений, содержащих один или два фталоцианинато- или порфирино-фрагмента в качестве апикальных сшивающих групп трис-(ди)оксиматного клеточного комплекса [1]. Получение таких соединений возможно двумя путями: (а) переметаллированием лабильных триэтилсурьмяных групп их (псевдо)клатрохелатных предшественников под действием фталоцианинатов или порфиринов металлов(IV), как кислот Льюиса [2 – 5] и (б) прямой одностадийной темплатной конденсацией α -(ди)оксиматных и тетрапиррольных лигандных синтонов на матрице – ионе соответствующего 3d-металла [6, 7, 9, 10].

В докладе будут представлены как известные [2 – 7], так и новые данные [8 – 10] о молекулярном дизайне, путях получения, пространственной и электронной структуре гибридных фталоцианинато- и порфириноклатрохелатов и обсуждены перспективные области их практического использования.

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., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., et al. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.
- [4] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., et al. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [5] Dudkin S.V., Erickson N.R., et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867-11882.
- [6] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S., et al. *Macroheterocycles*. **2018**, *11*, 418-420.
- [7] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., Belov A.S., et al. *Macroheterocycles*. **2019**, *12*, 193-197.
- [8] Y.Z. Voloshin, S.V. Dudkin, S.A. Belova, et al. *Molecules*. **2021**, *26*, 336.
- [9] Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A., et al. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5649-5659.
- [10] Chuprin A.S., Dudkin S.V., Belova S.A., et al. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 10863-10877.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-23-00765)

МЕЗО-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНЫ С НИТРО- И АМИНОГРУППАМИ: ОТ СИНТЕЗА К МОЛЕКУЛЯРНЫМ АНСАМБЛЯМ И МАТЕРИАЛАМ

Коновалова Н.В.

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86
e-mail: nadejda_73@mail.ru

Потенциал порфиринов и их производных для использования в медицине, катализе, оптоэлектронике и других областях обусловлен особенностями уникальной структуры этих соединений и возможностью функционализации тетрапиррольного макроцикла, что позволяет придать их молекулам фотофизические, электрохимические и другие свойства, необходимые для различных практических применений. В связи с этим, значительные усилия были направлены на разработку синтетических стратегий, позволяющих модифицировать легкодоступные порфирины, в частности мезо-тетраарилпорфирины, путем введения функциональных групп в мезо- или β -положения тетрапиррольного макроцикла.

Интерес к нитро- и аминзамещенным порфиринам главным образом обусловлен очень привлекательной реакционной способностью этих функциональных групп. Порфирины, содержащие нитро- и аминогруппы, были активно использованы как удобные синтоны для дальнейшей функционализации, с целью получения новых соединений с полезными свойствами для широкого диапазона применений. Так, нитрозамещенные порфирины могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения и замещения с широким спектром нуклеофилов. Восстановление нитрогруппы расширяет возможности дальнейшей функционализации порфиринов через аминогруппу. Разнообразные производные порфиринов и молекулярные ансамбли с улучшенными свойствами были получены путем создания амидной связи, *N*-алкилирования, электрофильного замещения, диазотирования, циклоприсоединения, палладий-катализируемых реакций.

В данном докладе будут рассмотрены известные на сегодняшний день удобные стратегии синтеза мезо-тетраарилпорфиринов с функциональными нитро- или аминогруппами в β -положениях или мезо-фенильных кольцах, а также методы их дальнейшей модификации, приводящие к получению большого набора других функционально замещенных производных, биологически активных и фотоактивных молекулярных ансамблей и материалов с различными свойствами.

ЭТИОПОРФИРИНЫ: ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ И ТРАНСПОРТА ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Пахомов Г.Л.^{1,2}, Койфман О.И.¹

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

² *Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН), ГСП-105, Нижний Новгород 603950, РФ*

В докладе обсуждаются этиопорфирины переходных металлов M-EtioP (M = Cu^{II}, Ni^{II}) – синтетические аналоги ископаемых петропорфиринов [1]. Объект исследования – тонкие пленки M-EtioP, нанесенные методом термического испарения в вакууме на различные функциональные подложки; цель – изучение структурных особенностей (такие объекты исследуются впервые) и фотоэлектрических характеристик пленок EtioP для последующей интеграции в устройства органической и гибридной электроники.

Известны 4 региоизомера M-EtioP, отличающихся чередованием метильных/этильных групп в β-позициях пиррольных колец макролиганда [1] (в данной работе использовались изомеры I, II и III). Это различие крайне слабо проявляется в электронных и колебательных спектрах молекул и в их редокс-свойствах, что видимо и определило отсутствие интереса к вопросу. Однако, для агрегации молекул при образовании кристаллических фаз, в нашем случае – тонких вакуумно-осажденных пленок, позиционная изомерия играет значительную роль [2].

Установлено, что при росте M-EtioP на неподогреваемой подложке формируются сплошные упорядоченные слои, состоящие из субмикронных агрегатов, форма и размер которых явно зависит от изомерного состава [2]. Оптические спектры пленок 3-х изомеров схожи, но различие в морфологии ожидаемо приводит к разным транспортным свойствам. Например, хотя темновая удельная проводимость лишь немного увеличивается в ряду Cu-EtioP-I→II→III, термическая энергия активации растет как $0.6 < 0.75 < 1.0$ эВ.

В пленках изомеров Cu-EtioP, выращенных на «горячих» подложках, факторы агрегатов различаются еще заметнее, а их размеры достигают 1-2 мкм. Проводимость «горячих» пленок меньше примерно на два порядка и не зависит явно от изомерного состава, но энергия активации по-прежнему растет в ряду I→II→III. Так же растет и кратность темнового тока к фототоку при освещении, её величина в разы выше чем у «холодных» пленок. Однако, ещё сильнее на (фото-) проводимость пленок M-EtioP влияет атом металла.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект №20-13-00285.

[1] M.O. Senge, N.N. Sergeeva, K.J. Hale, Chem. Soc. Rev. 50 (2021) 4730.

[2] O.I. Koifman, E.D. Rychikhina, P.A. Yunin, A.I. Koptyaev, Y.I. Sachkov, G.L. Pakhomov, Colloids Surf. A 648 (2022) 1292

EPR AS AN EFFECTIVE TOOL TO STUDY BIOLOGICAL COMPLEXES FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

Krumkacheva O.A.^{1*}, Sannikova N.E.¹, Fedin M.V.¹

¹International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia
email: olesya@gmail.com

Binding photosensitizers (PS) to biomolecules is an actively used strategy to increase the effectiveness of photodynamic therapy (PDT) by improving the delivery and selectivity of PDT agents. Understanding the interaction between PS and biopolymer is an essential step in the development of safe and efficient PDT agents based on biological complexes. Pulsed dipolar electron paramagnetic resonance (PD EPR) is a powerful technique for nanoscale distance measurements in biomolecules. It directly provides a complete distribution of distances between selectively introduced labels in the ~2-10 nm range, even in the case of partially disordered systems.

In recent works, we have developed a pulsed dipolar EPR spectroscopy methodology with photoexcited triplets to study the structure and function of PDT candidate complexes [1-3]. In this approach, the photoexcited triplets are used simultaneously as PDT agents and as spin labels for PD EPR. Using this method, we successfully established binding sites on human serum albumin for various porphyrins [2]. In further studies[3], we proposed a new EPR technique to measure the distances between two photoexcited molecules applicable to complexes with multiple binding sites. Using this approach, we determined the location of different binding sites of Chlorin E6 in human serum albumin with high accuracy. We have also successfully implemented the designed EPR methods to study complexes of cationic porphyrins with DNA G-quadruplexes.

In this report, we consider recent progress in pulsed EPR study of biological complexes with photosensitizers and sketch future directions and opportunities.

The work was supported Russian Science Foundation (20-73-10239)

[1] Krumkacheva, Olesya A., et al. *Angew. Chem. Int.* 58 (38), 2019 г: 13271–75.

[2] Sannikova, Natalya E., et al. *J. Photochem. Photobiol. B* 211: 112008.

[3] Sannikova, Natalya E., et al. *Multicenter EPR-Based Approach for the Localization of Photosensitizers in Biomolecules* 2022, submitted

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ельцов И.В.

*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск
eiv@fen.nsu.ru*

Одним из подходов современной синтетической супрамолекулярной химии является построение высокоразмерных систем из отдельных синтонов за счет их связывания между собой через образование координационных узлов, формирование новых ковалентных связей либо за счет слабых неспецифических взаимодействий. Природа конечной высокоразмерной системы и ее физико-химические свойства во многом зависят от строения и свойств данных синтонов. Поэтому проблема целенаправленного синтеза подобных промежуточных строительных блоков является одной из ключевых в синтетической супрамолекулярной химии.

Однако синтез макромолекулярных соединений не всегда приводит к образованию ожидаемого продукта, что неоднократно демонстрировалось ранее в докладах на данной конференции. В связи с этим весьма актуальным является контроль химических процессов и анализ образуемых в растворе форм.

В настоящей работе рассмотрены примеры исследования строения координационных соединений на основе кластерных каркасов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Целенаправленный синтез координационных соединений в данных объектах осложняется как амбидентантностью используемых лигандов, так и многовариантностью присоединения лиганда к кластерному острову с последующим образованием различных геометрических изомеров. В результате в растворе одновременно существует набор различных форм, обнаружение которых возможно только методом ЯМР: данные соединения имеют один состав, одну массу и неразличимы с точки зрения большинства физико-химических методов. Анализ твердой фазы также не даст в данном случае полной картины процессов, протекающих в системе.

Обычные широкораспространенные одномерные методики спектроскопии ЯМР в данном случае также не могут дать информации, объясняющей протекающие процессы. Однако использование их в совокупности с двумерными $^1\text{H}^{13}\text{C}$ - и $^1\text{H}^{15}\text{N}$ -корреляциями позволило идентифицировать формы, существующие в растворе и провести оценку среднестатистического состава образующегося продукта.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНОВЫХ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ

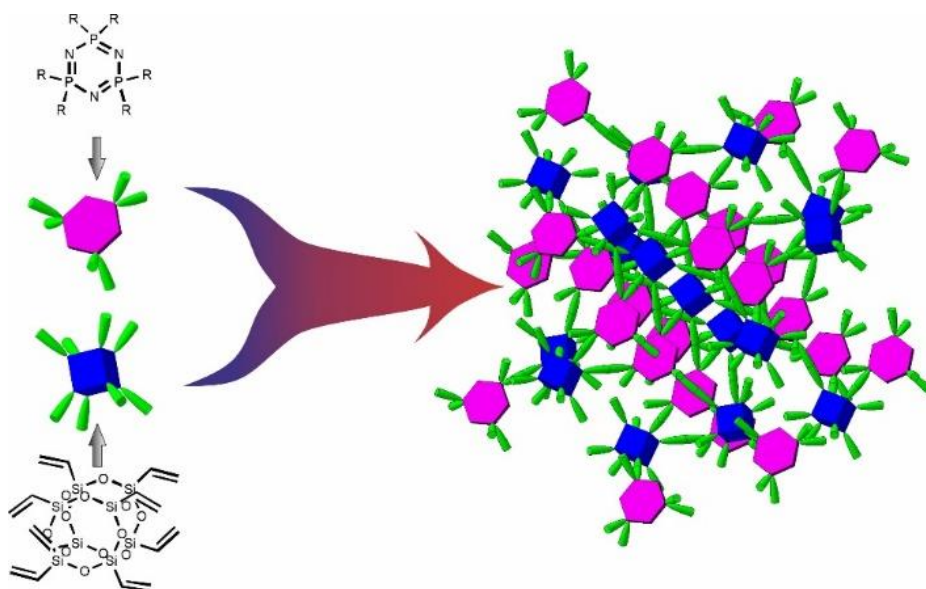
Солдатов М.А., Чернышева А.И., Карпова Е.А., Онучин Д.В., Терентьева Д.А.

ФГБОУ ВО Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева

E-mail: soldat89.89@gmail.com

Разработка новых функциональных пористых полимеров привлекает большое внимание в различных областях, таких как водоочистка, катализ, сенсоры и т. д. Для получения таких материалов с высокой удельной поверхностью необходимо использовать многофункциональные мономеры с жёсткой структурой, которые могут привести к образованию высокосшитого пористого полимера. Одними из перспективных мономеров для данных целей являются кубические силсесквиоксаны [1], а также органоциклофосфазены, которые обладают высокой функциональностью, жёсткой структурой, а также гибридной органо-неорганической природой, обеспечивающей высокие химическую и термическую стойкость в совокупности с возможностью функционализации с помощью различных органических реакций.

В настоящей работе обсуждается возможность получения таких полимеров, исследование их свойств, а также перспективы применения в таких областях как адсорбция, катализ и т. д.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00767)

[1] Soldatov M., Liu H. Hybrid porous polymers based on cage-like organosiloxanes: synthesis, properties and applications // Progress in Polymer Science. – 2021. – Vol. 119, – P. 101419.

ИМПЕДИМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОНИАЗИДА

Клюев А.Л.^{1*}, Писаревская Е.Ю.¹, Мякишева Т.В.², Андреев В.Н.¹

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

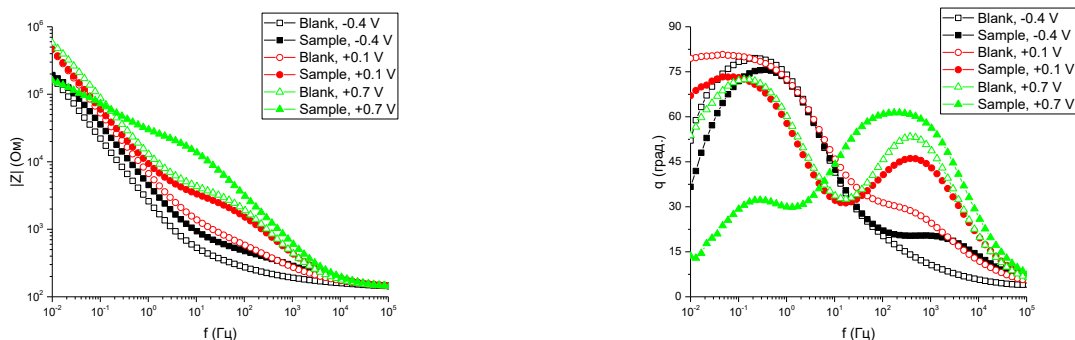
2 – ГБОУ ВО «Смоленский государственный медицинский университет», Смоленск, ул. Крупской, 28.

*e-mail: klyuevchem@mail.ru

Быстрое и точное определение концентрации противотуберкулезного препарата изониазида в амбулаторных условиях является необходимым условием для создания и корректировки эффективной терапии туберкулёза. Существующие методы определения концентрации изониазида в моче пациента предполагают сбор биологического материала в течении суток, что недостаточно эффективно. Мы предлагаем новый подход – импедиметрический датчик, работа которого основана на измерении импеданса электрохимической системы.

Система представляет собой напечатанный углеродный электрод (планарная трёхэлектродная система), на который нанесен композиционный материал. На датчик наносится 50-100 мкл исследуемого физраствора, содержащего изониазид. Измерения проводятся в потенциостатическом режиме в области анодных потенциалов. При установлении стационарного тока снимается спектр импеданса. Из него путем нелинейного фиттинга подбираются значения параметров эквивалентной электрической цепи, моделирующей исследуемую электрохимическую систему.

Композиционный материал состоит из восстановленного оксида графена, поли-о-фенилендиаммина и кремний-вольфрамовой гетерополикислоты. Подбор соотношения концентраций этих веществ и способа нанесения полученного композита на электрод позволяет создать чувствительный селективный датчик для определения концентрации изониазида.



АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАПИРРОЛОВ: ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ¹

Жданова К.А.¹, Савельева И.О.¹, Щегловитова О.Н.², Брагина Н.А.¹

¹*МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: zhdanova_k@mirea.ru*
²*ФНИЦ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи,
Москва ул. Гамалеи, д. 18, +7(499) 193-30-01*

Инфекционные заболевания, вызванные как существующими, так и новыми микроорганизмами, являются одной из главных причин высокой смертности, массовых эпидемий и глобальных пандемий среди людей. Среди микроорганизмов особенно стоит отметить вирусы и заболевания, вызываемые ими. Очевидно, что для борьбы с вновь появляющимися и устойчивыми формами уже известных вирусных инфекций, необходимо разрабатывать безопасные и высокоселективные противовирусные соединения широкого спектра действия. С этой точки зрения особый интерес представляет метод фотодинамической терапии (ФДТ), достаточно давно применяющийся для диагностики и лечения различных онкологических и инфекционных заболеваний. Особую актуальность данный метод получил в связи с возникновением резистентности патогенных организмов, как бактерий, так и вирусов, к противомикробным препаратам. Увеличение резистентности диктует необходимость поиска новых антимикробных препаратов или альтернативных способов терапии лечения инфекционных заболеваний.

Нами рассмотрена корреляция между структурой фотосенсибилизаторов тетрапиррольного ряда (порфиринов, хлоринов, фталоцианинов) и их противовирусным действием. Суммированы литературные данные о возможных механизмах противовирусного действия как при облучении, так и без него, а также молекулярным мишеням и факторам, влияющим на процесс вирусной инактивации.

На примере полученных нами катионных *мезо*-арилпорфиринов, содержащих пиридиновые остатки, была изучена активность в отношении вируса простого герпеса первого типа (ВПГ-1) в темновых условиях. Отмечена их вирулицидная активность и влияние на этапы репродукции ВПГ-1. Показана зависимость между структурой полученных соединений и их анти-ВПГ-1 активностью; изменение структуры приводило к увеличению токсичности соединений по отношению к вирусу герпеса первого типа.

COMPETITION OF FRET AND NON-FRET PROCESSES IN PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING FOR SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AgInS/ZnS/GSH IN NANOASSEMBLIES WITH PORPHYRIN MOLECULES IN WATER

ZENKEVICH E.I.^{1,2}

¹*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus*

²*Research Center MAIN, Chemnitz, University of Technology, 09126 Chemnitz, Germany; E-mail: zenkev@tut.by*

Qualitative and quantitative analysis of surface and interface processes in nanoassemblies based on semiconductor QDs and organic chromophores which may be tuned by tailoring the surface state energy and by varying the specific interactions with attached dye molecules is a key challenge for those working on hybrid nanomaterials and their applications.

In this contribution, the results of the experimental and theoretical studies are comparatively discussed for glutathione stabilized core/shell semiconductor quantum dots AgInS/ZnS/GSH upon their electrostatic interactions with positively charged 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyrin molecules in water at ambient temperature. Using elaborated size-consistent quantum chemical atomistic 3D model for AgInS/ZnS/GSH QD (based on the molecular mechanics method MM+) [1], we describe physico-chemical reasons of the QD photoluminescence (PL) quenching in QD-porphyrin nanoassemblies (1:1) in water (pH 7.5, T = 298 K). It follows from the obtained data that FRET QD→porphyrin in nanoassemblies may be considered as one reason of QD PL quenching with estimated efficiency $\Phi_{\text{FRET}} \approx 0.7 \div 0.85$ via direct sensitization effect taking place in ps time scale. Nevertheless, the non-FRET quenching caused by electron tunneling may still compete with this basic non-radiative channel due to smaller QD size and closer displacement of the attached porphyrin (L)ZnP⁴⁺ macrocycle on sulfur facet surface of QD (i.e. electron tunneling increase caused by stronger quantum confinement followed by effective trapping).

The obtained results demonstrate that the combination of experimental techniques and molecular-level insight into QD morphology may increase molecular-level understanding of the surface chemistry and photophysical events in QD-dye nanoassemblies. We show also that porphyrins may be used as markers for elucidation of specific physico-chemical properties of semiconductor quantum dots.

1. E. Zenkevich, T. Blaudeck, V. Scheinin, O. Kulikova, O. Selyshchev, V. Dzhagan, O. Koifman, C. von Borczyskowski, D.R.T. Zahn. Self-Assembly of Semiconductor Quantum Dots with Porphyrin Chromophores: Energy Relaxation Processes and Biomedical Applications. *J. of Molec. Structure* (2021) [V. 1244](#), 131239.

This work was funded by BSPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025)”, Visiting Scholar Program of TU Chemnitz, Germany (2020-2021) and Grant of President of Republic of Belarus in science (2020).

ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОПОЛЯРНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

Котенев В.А., Асламазова Т.Р., Тюрин Д.Н., Бардышев И.И

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.*

e-mail: m-protect@mail.ru

Мягкие фотонно-кристаллические (ФК) среды на основе полимерных нанокомпозиатов имеют важные преимущества: технологичность, адаптивность, возможности подстройки не только положения, но и формы спектров отражения-пропускания (за счет варьирования размеров и формы полимерных частиц, периода 3D-решетки ФК, степени диэлектрического контраста ФК). Для повышения оптического качества и функциональности ФК-сред (например, дисперсионных ФК-элементов, часто имеющих разброс периода 3D-решетки ФК), необходимо развивать технологии формирования высокоупорядоченной 3D-решетки «мягких» фотонно-кристаллических сред варьированной кристаллической структуры. При этом большое значение имеет возможность возбуждения и контроля ФК-спектров в структурно варьированных ФК-средах от единого лазерного источника фиксированной длины волны.

В данной работе методами спектроскопии отражения-пропускания и флуоресцентной спектроскопии установлено появление фотонно-кристаллической структуры спектров латексных композитов на основе сополимеров стирола с алкил(мет) акрилатами при модификации водорастворимым фталоцианином (2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-фенокси] фталоцианин (ВДФ)). Методом атомно-силовой микроскопии получена картина сплошной упорядоченной сетки контактирующих между собой частиц композита. Очевидно, в процессе синтеза ПММА-ВДФ нанокомпозита и его компактирования формируется система межчастичных оптических контактов за счет локализации ВДФ в межчастичном пространстве и на поверхности плотноупакованных латексных частиц в виде ВДФ-оболочек постоянной толщины, что обуславливает принципиальную возможность синтеза высокоупорядоченной 3D-решетки «мягких» фотонно-кристаллических сред на основе латексов ПММА и фталоцианинов.

На основе численного анализа дисперсионного уравнения рассчитаны спектры отражения-пропускания пространственно модулированных сред на основе мягких ФК - полимерных композитов в зависимости от угла падения, размера частиц латекса, периода и структуры 3D-решетки ФК-композита. На основе расчетов разработан и протестирован новый дисперсионный элемент спектральных оптических систем на основе «мягкого» фотонного кристалла - термодформационно-уплотненного латексного ПММА-ВДФ нанокомпозита. Элемент протестирован для ряда спектральных оптических систем - отражательной волоконно-оптической спектроскопии, спектральной эллипсометрии, люминесцентной спектроскопии. Показано, что при росте диаметра частиц латекса от 200 до 300 нм максимум спектра отражения дисперсионного элемента смещается от 540 нм до 630 нм. Полуширина спектрального окна, полученного дисперсионного ФК-элемента отражательного типа – 15-20 нм. Такая структура композита ФК-ВДФ позволяет возбуждать ФК-спектр в структурно-варьированной ПММА-ВДФ среде за счет люминесценции ВДФ-оболочек от лазерного источника фиксированной длины волны.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

АГРЕГАЦИЯ В РАСТВОРАХ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОНЬЮГИРОВАННЫЕ ГЛИКОЛЕВЫЕ ФРАГМЕНТЫ, С МИЦЕЛЛЯРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

Шухто О.В.,¹ Золоткова С.М.¹, Батов Д.В.², Старцева О.М.³, Белых Д.В.³,
Березин Д.Б.¹, Кустов А.В.²

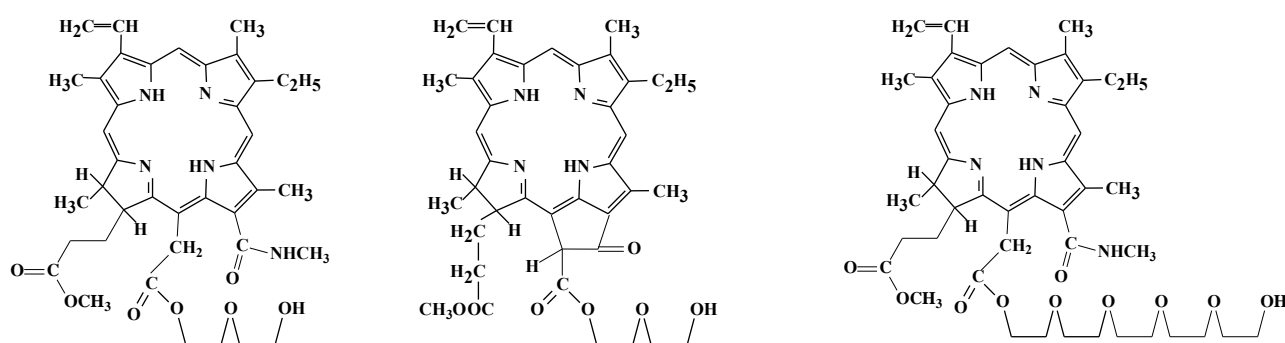
¹ ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново; E-mail: shukhto@mail.ru

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

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

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – эффективный и безопасный метод лечения как злокачественных новообразований кожи и полых органов различной этиологии, так и антибиотико-резистентных микробных инфекций [1]. Несмотря на большой успех клинической ФДТ, имеются существенные ограничения применяемых в настоящее время фотосенсибилизаторов (ФС) второго поколения: недостаточная избирательность накопления ФС в опухолевой ткани, агрегация ФС порфиринового и хлоринового типов в терапевтических концентрациях, ограниченная глубина проникновения красного света через ткани и др. Известно, что конъюгация ФС с различными молекулами, нацеленными на опухоль, или применение соответствующего пассивного носителя увеличивает эффективность ФДТ [1, 2].

Способом повышения сродства ФС к гидрофильным биологическим средам является модификация структуры хлоринового либо форбинового макроцикла гидрофильными группами, т.е. конструирование молекулы с амфифильными свойствами, что позволит одновременно снизить агрегацию в водных растворах и сохранить тропность к биомембранам. В работе изучены сольватация и взаимодействие перспективных ФС, содержащих конъюгированные (поли)этиленгликольные группы, с носителями различной природы.



Исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ (№ 20-03-00153).

Литература

[1] A.V. Kustov, P.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, D.R. Karimov, O.V. Shukhto, T.V. Kustova, D.V. Belykh, M.V. Mal'shakova, V.P. Zorin, T.E. Zorina // *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 5294.

[2] D.B. Berezin, A.V. Kustov, M. A. Krest'yaninov, D.V. Batov, N.V. Kukushkina, O.V. Shukhto // *J. Mol. Liq.* **2019**, 283, 532-536.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА ¹

Низовцев А.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук,
проспект Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия*

E-mail: anton.nizovtsev@gmail.com

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам фталоцианины переходных *3d*-металлов (MPC; M = металл(II), Pc = (C₈H₄N₂)₄²⁻) широко используются в различных высокотехнологичных областях, таких как сенсорика, молекулярная электроника и солнечная энергетика. Особенности электронной структуры MPC зависят от природы центрального атома и заместителей в макрокольце, что позволяет варьировать свойства функциональных материалов на их основе.

Востребованными производными MPC являются имеющие структурные изомеры тетрагалогензамещенные фталоцианины цинка(II), ZnPCX₄ (X = F, Cl, Br, I), которые применяются в качестве активных компонентов полупроводниковых устройств. Несмотря на значительные успехи в исследовании структуры и свойств тонких пленок ряда ZnPCX₄, фундаментальные физико-химические характеристики отдельных молекул ZnPCX₄ практически отсутствуют в литературе, что затрудняет анализ и интерпретацию экспериментальных данных более сложных химических систем на их основе.

В докладе будут представлены результаты квантовохимических расчетов молекулярной и электронной структуры и относительной термодинамической стабильности изомеров ZnPCX₄ (X = F, Cl, Br, I) с различным положением галогеновых заместителей во фталоцианиновом макрокольце, а также будет представлен теоретический подход для моделирования инфракрасных спектров ZnPCX₄, эффективность которого будет показана на примере ZnPCF₄.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00276).

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЭТИОПОРФИРИНОВ

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

¹Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН), ГСП-105, Нижний Новгород 603950, РФ; E-mail: trav@ipmras.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Шереметьевский проспект, 7, Иваново 153000, РФ

Поиск новых макрогетероциклических соединений для органической и гибридной оптоэлектроники определяется синергией: а) простоты и доступности технологии (от синтеза до получения образца); б) устойчивости молекулярной структуры; в) удовлетворительных полупроводниковых характеристик.

Этиопорфирины являются ближайшими аналогами биологических порфириноидов и впервые были обнаружены в нефти. Благодаря условиям природного синтеза, определяющим термическую устойчивость молекулярного скелета, этиопорфирины могут быть перспективными материалами для фотовольтаических устройств, изготовленных вакуумными методами [1].

В данной работе были получены и исследованы тонкопленочные структуры, в которых в качестве фотоабсорбера использовались различные изомеры этиопорфиринов меди, никеля и хлорида индия (Рис. 1).

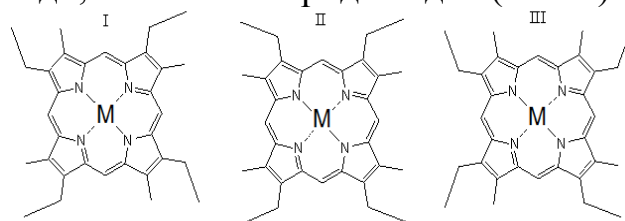


Рис. 1. Структурные формулы изомеров металлоэтиопорфиринов.

Схема фотопреобразователя определялась способом разделения зарядов: на границе «металл/полупроводник» или «донор/акцептор». Было обнаружено, что в зависимости от температуры подложки, наблюдаются различные мотивы самоорганизации молекул изомеров в тонком слое, определяемые расположением концевых групп в макролиганде (этильных и метильных). Характер упаковки определяет темновую и фотопроводимость плёнок, а также параметры фотопреобразования в сэндвичевых структурах на их основе.

Литература

[1] O.I. Koifman et al. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 648 129284 (2022)

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

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И РЕЦЕПТОРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МОНОСЛОЁВ КРАУН-ЗАМЕЩЁННЫХ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ НА ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

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

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alexandrova872@gmail.com

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

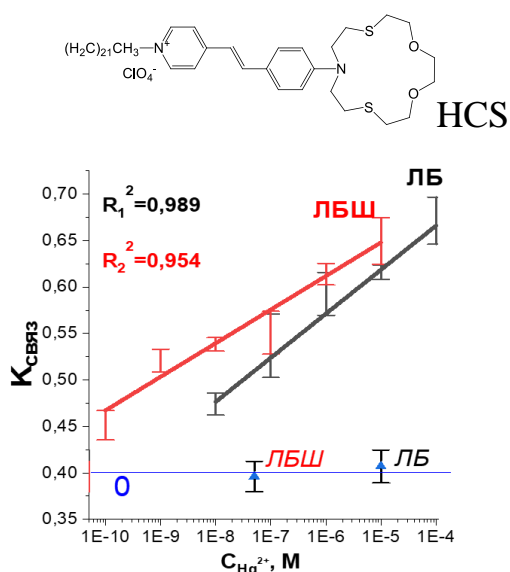


Рис. 1. Схема молекулы и калибровочные кривые для количественного определения концентрации Hg^{2+} в водных средах. Линия 0 соответствует значению $K_{связ}$ в отсутствии аналита.

Разработка сенсоров для детектирования солей тяжелых металлов (например, ртути) в водных растворах остается одной из актуальных задач современной науки. Показано, что «инертные» катионы бария, могут быть использованы для эффективной предорганизации надмолекулярной структуры ультратонких плёнок дифильных краун-замещённых хромо-ионофоров. С помощью рентгеновских методов с использованием синхротронного излучения выявлен механизм такой предорганизации. Показано, что катион-индуцированная предорганизация моно-слоев Ленгмюра HCS (рис. 1) обеспечивает возможность получения легко регистрируемого флуоресцентного сигнала отклика.

Это позволяет с помощью монослойных плёнок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) или бислойных плёнок Ленгмюра-Шефера (ЛБШ) с инертным гидрофобным подслоем количественно определять содержание катионов ртути в водной среде с использованием ратиометрического подхода (рис. 1). Для ратиометрической оценки отклика для плёнок рассчитывали коэффициент связывания ($K_{связ}$), равный отношению суммы интенсивностей флуоресценции двух типов комплексов HCS с катионами ртути ($I_{(420+380)}$) к интенсивности пика спектра флуоресценции, полученного при возбуждении системы в полосу поглощения свободной формы HCS (I_{470}). Выбраны режимы регенерации чувствительных элементов с архитектурой ЛБ и ЛБШ после количественного определения катионов ртути в водных растворах. Продемонстрирована высокая селективность полученных тонкоплёночных чувствительных элементов по отношению к катионам ртути в присутствии целого ряда мешающих ионов и их смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №19-73-20236

РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ НА ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ

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

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь 9, 125047

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071; e-mail: pcss_lab@mail.ru

Редокс-изомерия – явление, которое может стать фундаментальной основой для создания перспективных устройств молекулярной электроники, так как при его реализации происходит обратимое переключение комплекса металл-лиганд между несколькими стабильными состояниями. Требуемая упорядоченная структура материала для таких устройств может быть получена с помощью технологии формирования ультратонких плёнок методом Ленгмюра-Блоджетт.

В данной работе продемонстрирована возможность редокс-изомеризации бис-[тетра-(15-краун-5)-фталочиаината] самария при переходе из раствора на границу раздела воздух/вода. Показано, что в процессе испарения растворителя и растекания исследуемого комплекса по поверхности воды происходит редокс-изомерный переход, связанный с внутримолекулярным переносом электрона с

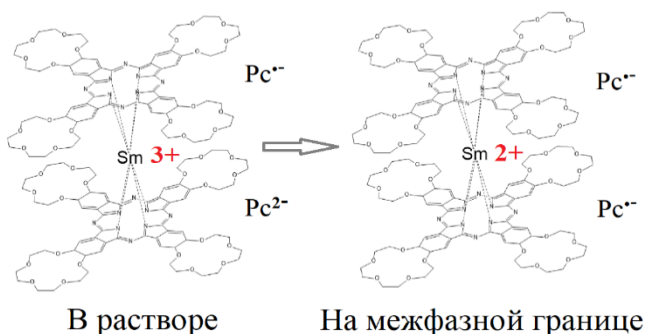


Рис. 1 Схематичное изображение редокс-изомерного превращения $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$

лиганда на металлоцентр (рис.1). При этом степень окисления иона самария снижается: $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$. Факт редокс-изомерного переключения бис-фталочиаината самария был зафиксирован в монослоях комплекса на поверхности воды с помощью *in situ* спектроскопии поглощения при отражении. Интересно, что при длительной (30 мин.) выдержке монослоя при давлении 30 мН/м происходит частичный обратный

редокс-изомерный переход. Кроме того, продемонстрировано, что управляемое обратное редокс-изомерное превращение комплекса в монослое может быть реализовано под действием УФ-облучения. При этом степень окисления металлоцентра комплекса повышается: $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$.

В работе показана возможность получения ультратонких плёнок Ленгмюра-Блоджетт исследуемого комплекса на твёрдых подложках с заданным редокс-изомерным состоянием, что было подтверждено с помощью циклической вольтамперометрии и спектро-электрохимических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №19-73-20236

ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОРТОЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Бездомников А.А., Баулин В.Е., Демина Л.И., Костикова Г.В., Скребцов М.И., Рогачева Ю.И., Баулин Д.В., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория новых физико-химических проблем
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: bezdomnikovaa@phyc.che.ac.ru*

На фоне растущего литиевого спроса складывается сложная ситуация с добычей лития и переработкой литиевых отходов. Несмотря на то, что наука и техника шагнули далеко вперед, большая часть технологий добычи лития основаны на литий-селективных соединениях, обнаруженных ещё в прошлом веке. Многие из этих соединений обладают крайне высокой стоимостью или низкой эффективностью, другие же не соответствуют экологическим требованиям и требованиям безопасности производства. Всё это создает потребность в поиске новых литий-селективных экстрагентов, соответствующих сложившейся конъюнктуре.

Методом квантово-химических расчетов на основе известных литиевых экстрагентов был определен критерий для прогнозирования литий-селективности ранее неизученных соединений. Таким образом, были обнаружены новые литий-селективные экстрагенты на основе ортозамещенных фенолов, с которыми удалось выделить литиевые комплексы и исследовать их различными методами.

На основе обнаруженных экстрагентов был разработан новый способ извлечения лития, который показали высокую степень извлечения лития и высокие коэффициенты разделения щелочных металлов из многокомпонентных рассолов, моделирующих природные рассолы.

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

СМЕШАННЫЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МОНОСЛОИ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА И ДИФИЛЬНЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ.

Дегтярева В.А.^a, Любимов А.В.^c, Зайченко Н.Л.^c, Шокуров А.В.^b, Райтман
О.А.^{a,b}

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

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

^c ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Одной из актуальных задач современной химии является модифицирование клеточных мембран для возможности осуществления контроля их проницаемости, что может облегчать доставку лекарственных средств непосредственно в живую клетку. Вещество–модификатор с одной стороны должно иметь химическое сродство к липидам, образующим клеточную мембрану, с другой стороны – иметь возможность каким–либо образом влиять на их проницаемость. Одним из перспективных классов таких соединений являются дифильные спиросоединения. Такие вещества под действием видимого или ультрафиолетового излучения могут претерпевать структурную реорганизацию, сопровождаемую увеличением или уменьшением своего объема. Таким образом, встраивание фототрансформирующих молекул в биологические мембраны открывает новые пути управления их проницаемостью с помощью света. Однако, следует заметить, что создание подобных систем является сложной, комплексной задачей. Начальным и наиболее важным этапом разработки фоточувствительных мембран является изучение поведения модельных систем, в качестве которых можно использовать смешанные монослои фосфолипидов и фотохромов на границе раздела воздух вода. С связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию физико-химических и фотомеханических свойств смешанных монослоев Ленгмюра из фосфатидилхолина и дифильных спиросоединений. Впервые сформированы смешанные монослои на основе фосфолипида РОРС, спиропирана SP1 и спироафтоксазина SNO-18 в различных соотношения, и проведено их сравнительное изучение. Показано, что облучение ультрафиолетом пленок РОРС/SP1 приводит к беспрецедентному росту давления в монослое с последующей потерей фоточувствительности системы. В то же время при облучении светом монослоев РОРС/SNO-18 происходит обратимое повышение поверхностного давления на величину от 1 до 4 мН/м. Установлено, что варьирование количества вводимого разбавителя в системе позволяет управлять амплитудой колебания поверхностного давления, и, как следствие, степенью проницаемости модельной мембраны. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования фотохромных спиросоединений для управления проницаемостью биологических мембран с помощью световых воздействий.

РЕГИСТРАЦИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ОДИНОЧНЫХ НАНОАНСАМБЛЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

ЗЕНЬКЕВИЧ Э.И.^{1,2}, СТЕПАНОВ М.А.¹, КАЧАН С.М.¹

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

²Технический университет Хемнитца, 09126 Хемнитц, Германия

Возрастающий интерес к разработке композиционных наноструктур на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и молекул органических или неорганических лигандов различной природы связан с изучением фотоиндуцированного переноса заряда (ПЗ) и энергии электронного возбуждения (ПЭ) в наноансамблях «КТ-органическая молекула», поскольку именно такие процессы лежат в основе разнообразных применений этих нанокомпозитов в молекулярной электронике, биомедицине и нанотехнологиях.

В докладе представлен анализ закономерностей ПЭ в одиночных наноансамблях на основе полупроводниковых КТ CdSe/ZnS и молекул органических хромофоров (тетра-пиридилпирин – $H_2P(Py)_4$ и ди-тетраперилен-диимида - DTPP), формируемых за счет координационных взаимодействий в растворах. Концентрации растворов в неполярном тетра-кис-2-этилгексокси-силане (ТЕНОС) составляли $C \sim 10^{-10}$ М, спектрально-кинетические измерения фотолюминесценции одиночных наноансамблей выполнены на лабораторном конфокальном микроскопе. Использование неполярного растворителя ТЕНОС приводит к тому, что основным каналом безызлучательной дезактивации экситонного возбуждения КТ в наноансамблях является индуктивно-резонансный ПЭ КТ→хромофор. При совместной спектрально-разделенной регистрации свечения КТ и молекулы DTPP, входящих в состав одиночного наноансамбля «КТ-DTPP», наблюдается строгая корреляция в мерцаниях интенсивности свечения обеих компонент, а при регистрации на временах $t \geq 75$ с (когда молекула DTPP фотовыцветает), фотолюминесценция КТ существенно возрастает. Это означает, что в данных условиях тушение свечения КТ обусловлено только процессом ПЭ КТ→DTPP.

Экспериментальные значения эффективности ПЭ $\Phi_{ПЭ}^{ЭКСП} \approx 0.65$, полученные для одиночного наноансамбля «КТ→DTPP» при молярном отношении $x = [C_{DTPP}] / [C_{КТ}] = 1:1$ хорошо соответствуют теоретическим оценкам $\Phi_{ПЭ}^{ТЕОР} \approx 0.50 \div 0.75$ (модель Ферстера-Галанина, вариация теоретических величин определяется ориентацией молекул DTPP относительно поверхности КТ). Эти результаты важны для выяснения механизмов флуктуации кинетик затухания и интенсивности (blinking), наблюдаемых в одиночных КТ различной природы.

Финансовая поддержка: ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций (2021-2025)» и Грант Евросоюза № 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Biocomputation”.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ЭКСИТОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОАНСАМБЛЯХ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS И МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ

ЗЕНЬКЕВИЧ Э.И.^{1,2}, Ступак А.П.³

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

²Технический университет Хемнитца, 09126 Хемнитц, Германия

³Институт физики им. Б.И. Степанова, НАН Б, 220072 Минск, Беларусь

В докладе представлены результаты исследования спектров поглощения и фотолюминесценции, а также кинетик затухания фотолюминесценции самособирающихся наноансамблей на основе полупроводниковых ТОФО-стабилизированных квантовых точек CdSe/ZnS (КТ) и тетра-пиридил-замещенных порфиринов (КТ–П) в стеклующейся смеси метилциклогексан-толуол (5:1) при $T=77\div 293$ К. Направленное формирование наноансамблей осуществлялось за счет двухточечной координации атомами азота мезо-пиридилов молекулы П с атомами Zn монослоя ZnS КТ. При 295 К образование наноансамблей КТ–П сопровождается тушением фотолюминесценции КТ за счет конкурирующих процессов туннелирования электрона в условиях квантового ограничения и переноса энергии.

Обосновано, что с понижением температуры для индивидуальных КТ в условиях квантового ограничения коротковолновое смещение спектров поглощения и ФЛ обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны и описывается такой же температурной зависимостью, как и для массивных полупроводников CdSe (стоксов сдвиг $\Delta E=71$ мэВ, энергия LO фонона $\hbar\omega_F=25$ мэВ, фактор Хуанга-Риса $S=1,14$). Переход к низким температурам сопровождается возрастанием квантовой эффективности и длительности свечения, обусловленным уменьшением экситон-фононного взаимодействия с LO фононами. Для наноансамблей КТ–П в области низких температур $200\div 240-260$ К наблюдается существенный рост ФЛ КТ (“antiquenching”), обусловленный как изменением термодинамических констант равновесия взаимодействующих компонент, так и свойствами порфиринового лиганда. В рамках существующих моделей экситон-фононных взаимодействий в полупроводниковых наноструктурах проведен анализ температурной зависимости ($77\div 293$ К) характеристик спектров поглощения и фотолюминесценции квантовых точек с учетом конформационных эффектов. Установлено, что формирование полосы поглощения первого экситонного перехода происходит с участием преимущественно оптических фононов ядра CdSe, тогда как свойства фотолюминесценции отражают также дополнительное взаимодействие с оптическими фононами оболочки ZnS.

Финансовая поддержка: ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций (2021-2025)»; Программа Приглашенных Ученых Технического университета г. Хемнитца, Германия (2020-2021); Грант Президента Республики Беларусь в науке (2020).

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА КАК КОМПОНЕНТЫ ГИБКИХ ФОТОАКТИВНЫХ МЕМБРАН

Ибрагимова А.А.^а, Коновалова Н.В.^а, Масталиева В.А.^б, Неплох В.В.^{б, в}

^аРТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86; E-mail: sir.ar324@gmail.com

^бАкадемический университет им. Ж.И. Алфёрова, 194021, Санкт-Петербург, улица Хлопина, дом 8, корпус 3, литер А

^вСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

Порфирины и их металлокомплексы обладают уникальным набором оптических и фотофизических свойств, что позволяет их использовать в качестве структурных компонентов при создании материалов и биомиметических систем для применения в сенсорике и оптоэлектронике. Известно, что нецентросимметричные молекулы порфиринов способны к генерации второй гармоники [1]. В то же время описана способность гибридных полимерных мембран, содержащих инкапсулированные нанокристаллы на основе фосфида галлия, к генерации второй гармоники, что открывает возможности для визуализации ближнего инфракрасного излучения [2]. Для усиления этих свойств и создания нелинейных оптических материалов в данной работе было предложено диспергировать производные тетрафенилпорфирина в силиконовую мембрану.

Производные тетрафенилпорфирина, содержащие электронодонорную аминогруппу (TPP-NH₂) и акцепторную нитрогруппу (TPP-NO₂) получены и использованы для создания гибких структур на основе нитевидных нанокристаллов: S491 (GaAs) и S561 (GaPAs).

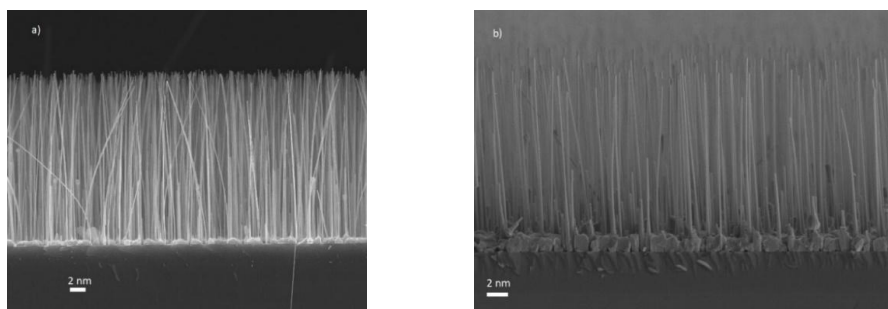


Рис. 1. РЭМ-изображение образцов: а) S491 (GaAs - 25 мкм) б) S561 (GaPAs - 18 мкм)

Предварительные исследования полученных порфириносодержащих мембран показали, что при облучении лазером при 1010 нм мощностью 5-10 мВт образцы вели себя стабильно и не выцветали со временем. При этом мембраны, диспергированные TPP-NO₂, показали способность к генерации второй гармоники, показывая однородное свечение при 490-510 нм.

[1] A. Khadria, et al. Porphyrin Dyes for Nonlinear Optical Imaging of Live Cells. *iScience* 4. 2018, 06, 153–163.

[2] V. V. Fedorov, et al. Gallium Phosphide Nanowires in a Free-Standing, Flexible, and Semitransparent Membrane for Large-Scale Infrared-to-Visible Light Conversion. *ACS nano*. 2020, 14, 10624–10632.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКТОЗАМЕЩЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ФТАЛОЦИАНИНА В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ¹

Коверга Н.А.^{1,2}, Савостьянов А.О.^{1,3,4}, Князева М.А.^{1,3,4}, Магарян К.А.^{1,3}

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

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г.
Москва, ул. Колмогорова, 1

³Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Ленинский
проспект, 53

E-mail: na.koverga@mpgu.edu

Безметалльные тетрапиррольные соединения, такие как порфирины и фталоцианины, представляют интерес в современной науке в качестве “молекулярных переключателей” – молекул, способных к обратимому переходу между несколькими формами под действием внешних факторов. В данной работе исследовалась возможность наблюдения такого перехода в новой молекуле фталоцианина при помощи процесса фотоиндуцированной таутомеризации.

В рамках данной работы была исследована новая молекула октозамещенного фталоцианина, представляющая интерес для приложения в биофизике, тераностике и в фундаментальных исследованиях. Молекула была допирована в полимерные матрицы полиизобутилена, полиметилметакрилата и полипропиленовой мембраны с диаметром пор 0,24 мкм, а также на поверхности стеклянной подложки в отсутствие какой-либо матрицы. Все образцы исследовались методами оптической спектроскопии – были получены спектры поглощения и флуоресценции, зависимости изменения спектров флуоресценции молекулы от изменения мощности возбуждающего лазерного излучения и временная эволюция спектров флуоресценции молекулы при постоянном лазерном излучении, а так же характерное время жизни возбужденного состояния молекулы и измерена кинетика затухания флуоресценции.

В результате исследования получены данные о флуоресценции молекулы октозамещенного фталоцианина, отклике флуоресценции на изменение мощности лазерного возбуждения, и её фотостабильности. На основе этих данных сделаны выводы о влиянии различных полимерных матриц на флуоресценцию молекулы и процесс таутомеризации, проходящий в ней, а также на процесс фотовыжигания. Благодаря этим данным, сделан вывод о перспективе использования этой молекулы как “молекулярного переключателя”.

АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНА С УСИЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Ковкова У. П., Скворцов И.А., Старкова М.О., Стужин П.А.

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

Оптимизация альтернативных источников энергии является актуальной задачей в современном мире. Субфталоцианины, благодаря своей структуре, обладают свойствами и характеристиками, которые можно применить в органической электронике, например в фотовольтаике. Так незамещённые субфталоцианины используются в качестве материалов, обладающих p-проводимостью. Среди молекул, обладающих n-типом проводимости, фуллерены занимают лидирующие позиции, несмотря на существенные недостатки, ограничивающие их использование [1]. Галогенирование – стандартный способ получения проводимости n-типа в твёрдом теле, образуемом небольшими полисопряжёнными молекулами. В связи с этим галогенированные субфталоцианины (додека- и гексагалогенированные) как симметричного, так и несимметричного строения были сравнительно недавно предложены как перспективные акцепторные материалы для фотовольтаики [2]. Однако не только галогенирование, но также замещение атома углерода в бензольных кольцах на гетероатом приводит к увеличению электроноакцепторных свойств субфталоцианиновой молекулы. В нашей работе мы использовали оба метода модификации – галогенирование и азамещение.

Таким образом, мы одновременно сочетаем в макроцикле два фактора, усиливающих акцепторные свойства макроцикла - электроотрицательность галогена и электроно-дефицитный характер пиразиновых колец. Путем реакции циклотримеризации производных фталонитрила в присутствии хлорида бора в п-ксилоле нами было получено несколько серий несимметричных аналогов субфталоцианина, содержащих один или два дихлор-пиразиновых фрагмента (Рис.1).

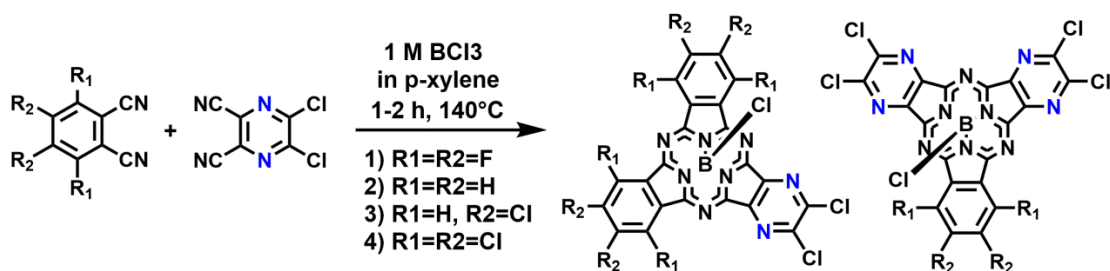


Рис. 2. Схема синтеза

Строение молекул полученных порфиразинов было охарактеризовано с помощью MALDI-TOF масс-спектрологии и ЯМР-спектроскопии (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F). Изучены спектрально-люминесцентные свойства. Обсуждаются окислительно-восстановительные свойства полученных макроциклов, а также запланировано исследование процессов их фотодеструкции в растворителях различной полярности и в тонких пленках.

Литература

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

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ СО СРЕДСТВАМИ ПАССИВНОЙ ДОСТАВКИ

Моршнев Ф.К.¹, Кустов А.В.^{1,2}, Кукушкина Н.В.¹, Березин Д.Б.², Хлудев И.И.³

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь
e-mail: morshnevphilipp@gmail.com

В последние годы фотодинамическая терапия (ФДТ) становится актуальным методом лечения целого ряда социально-значимых заболеваний [1]. ФДТ включает в себя селективное накопление в опухолевой или воспаленной ткани особых веществ – фотосенсибилизаторов (ФС), которые под действием света способны генерировать активные формы кислорода, такие как синглетный кислород $^1\text{O}_2$ или различные радикальные формы ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$), что вызывает разрушение опухолевых клеток и гибель патогенной микрофлоры. Большинство тетрапиррольных макрогетероциклических ФС гидрофобны, слабо растворимы и подвержены агрегации в водных растворах даже после введения в их молекулы полярных/заряженных функциональных групп. Использование средств пассивной доставки, таких как полимерные и мицеллярные ПАВ, липосомы и наночастицы, приводит к увеличению растворимости препаратов, снижению тенденции к образованию им агрегатов/ассоциатов и, что важно, к росту величины квантового выхода $^1\text{O}_2$ в водных растворах. Кроме того, поскольку препараты для ФДТ вводятся внутривенно, они транспортируются в кровотоке теми или иными компонентами плазмы и форменными элементами крови [1, 2]. В настоящем исследовании представлены результаты исследования взаимодействия ряда полярных ФС хлориновой и порфириновой природы с потенциальным мицеллярным носителем – неионогенным ПАВ Твин 80 и белками плазмы – альбумином, а также липопротейнами высокой и низкой плотности, методами спектрофотометрии, флуоресцентной спектроскопии и гель-фильтрации. В докладе будут представлен анализ влияния природы макроцикла и его функциональных заместителей на характер связывания и локализацию молекул ФС на мицеллах ПАВ, дан анализ влияния величины и знака заряда молекул ФС, а также их комплексов с Твин 80 на характер взаимодействия с белками плазмы.

[1] Кустов А.В.; Березин Д.Б.; Стрельников А.И.; Лапочкина Н.П. Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования: руководство; Гагуа А.К., изд. Ларго: Москва, Россия, 2020; 108р.

[2] Kustov A.V.; Morshnev Ph.K; Kukushkina N.V. *et al.* Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 5294.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-13-00398).

НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ С АННЕЛИРОВАННЫМИ ПИРАЗИНОВЫМИ И 1,4-ДИАЗИПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Никитин И.А., Чуфарин А.Е., Зайцев М.В., Скворцов И.А.,
Лазовский Д.А., Стужин П.А.

^a Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
НИИ химии Макрогетероциклических соединений,
153000, Иваново, Шереметевский проспект 7;
E-mail: ivan.nikitin-15@yandex.ru

Субфталоцианины (SubPc) - куполообразные макрогетероциклы, в которых три изоиндольных фрагмента выстроены вокруг атома бора, связанного через аксиальную связь с каким-либо лигандом¹. Из-за своей структурной особенности, наличия и возможности замены аксиального лиганда и бензольных колец на периферии появляется возможность настраивать свойства данных соединений для их использования в качестве материалов для нелинейной оптики, OLED-устройств, молекулярных систем переноса энергии и в качестве структурных элементов супрамолекулярной химии².

Нами путем смешанной циклотримеризации были получены субфталоцианины бора переменного состава, содержащие в своём составе 7-членный диазепиновый и 6-членный пирезиновый гетероциклы.

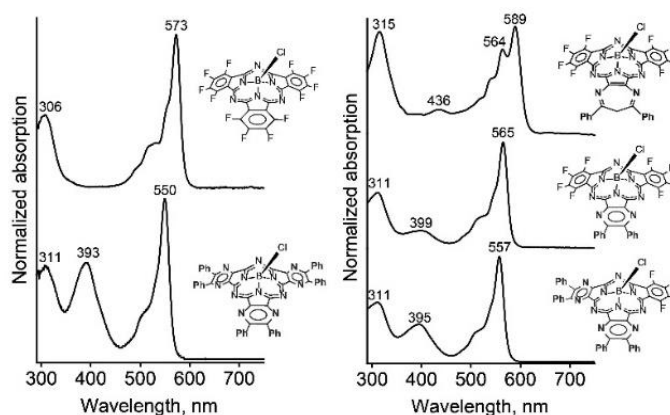


Рисунок 1. Структурное строение (низко)симметричных субфталоцианинов; электронные спектры поглощения.

Строение макроциклов было установлено на основании масс-спектрометрии MALDI-TOF и ЯМР спектроскопии. Более детальный анализ сравнительных характеристик соединений будет представлен в докладе.

Литература

1. Claessens C.G., et al. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192.
2. [Gotfredsen](#) H., et al. *Chemistry-A European Journal.* **2017**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-33-90276.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРХЛОРАТА ТИАЗОЛОПИРИМИДИНИЯ

Ращевская Р.О.¹, Папонов Б.В.², Райтман О.А.^{1,3}

¹РХТУ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА, 125047, Г. МОСКВА, МИУССКАЯ ПЛОЩАДЬ, Д. 9.

²ГБОУ «ШКОЛА НА ЮГО-ВОСТОКЕ ИМЕНИ МАРШАЛА В.И. ЧУЙКОВА», 111033, МОСКВА, УЛ. ТАМОЖЕННЫЙ ПРОЕЗД 4.

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

Получение и изучение конденсированных гетероароматических систем, обладающих биологической активностью, является одной из наиболее важных задач современной химии. В число таких соединений входят популярные перхлораты тиазолопиримидиния. Их популярность обусловлена широким спектром применения, например, в качестве лекарственных препаратов с анальгетическим, противоопухолевым, противомикробным, антивирусным действием [1]. Было доказано, что данные вещества, встраиваясь в структуру молекул ДНК, могут выступать в качестве люминесцентных маркеров или ДНК-интеркаляторов [2]. Однако, введение заместителей в гетероароматическую молекулу может существенно изменять свойства системы в целом, поэтому важной задачей является изучение спектральных и фотофизических характеристик новых соединений. В связи с этим в настоящей работе изучены оптические и люминесцентные свойства 5-(4-(диметиламино)стирил)-7-метилтиазоло[3,2-а]пиримидин перхлората (РТР-Н) (рис. 1). Показано, что РТР-Н обладает отрицательным сольватохромным эффектом (при переходе от менее полярного растворителя к более полярному полоса поглощения смещается в коротковолновую область), а также в органических растворителях отсутствует агрегация этого соединения. Полоса поглощения РТР-Н наблюдается при 515 нм, а максимум флуоресценции – в области 602 нм.

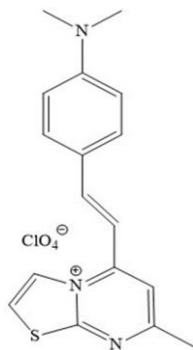


Рисунок 1. Структура исследуемого соединения РТР-Н

Полученные результаты показывают перспективы применения тиазолопиримидиниевых систем в качестве противораковых, антибактериальных средств или маркеров для различных биологических объектов.

[1] Umesha K. et al. In vitro and in silico biological studies of novel thiazolo[3,2-a] pyrimidine-6-carboxylate derivatives // Med. Chem. Res. – 2014. – V. 23, № 1. – P. 168–180.

[2] Ruta L. L. et al. Biological activity of triazolopyrimidine copper (II) complexes modulated by an auxiliary NN-chelating heterocycle ligands // Molecules. – 2021. – V. 26. – №. 22. – P. 6772.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ С G-КВАДРУПЛЕКСАМИ ДНК МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Санникова Н.Э.^{1,2}, Хлынова Т.А.^{1,2}, Жданова К.А.³, Брагина Н.А.³, Федин М.В.¹, Крумкачева О.А.¹

¹ *Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск, 630090*

² *Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 630090*

³ *МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, 119571*

email: sannikova.epr@gmail.com

Формирование комплекса фотосенсибилизаторов с G-квадруплексами ДНК может приводить к значительному увеличению способности поглощения света и эффективности генерации синглетного кислорода, поэтому поиск молекул с высокой специфичностью к G-квадруплексам и фотохимической активностью является актуальной задачей.

В работе проведены исследования серии катионных порфиринов, с терминальными пиридиновыми группировками на алкильных спейсерах, и их Zn-содержащих аналогов в комплексах с различными G-ДНК: H2Tel22, C-MYC, AS1411. В присутствии G-ДНК в оптических спектрах регистрируется сдвиг Q-полос в область больших длин волн, а также уширение и сдвиг полосы поглощения Core. Интересный эффект зарегистрирован для катионных порфиринов с алкильными спейсерами при связывании с AS1411. В данном случае наблюдается значительное (в 7 - 10 раз) увеличение способности поглощения света в длинноволновой области 650-700 нм. Для Zn-содержащих аналогов данный эффект не наблюдается.

Также продемонстрирована возможность применения импульсной ЭПР спектроскопии для определения локализации фотосенсибилизаторов в комплексе с G-ДНК. Методом импульсного дипольного ЭПР получено распределение по расстояниям между катионным (5,10,15,20-тетраakis(N-метил-4-пиридил))порфирином (TMРyP4) в комплексе с H-Tel22, селективно спин-меченым нитроксильным радикалом. Полученные данные согласуются с локализацией TMРyP4 поверх верхнего гуанинового квартета H2Tel22. Таким образом, импульсная дипольная ЭПР спектроскопия является перспективным подходом для получения структурной информации комплексов G-ДНК с ФС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-10239).

ЭМПИРИЧЕСКИЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ

Селивантьев Ю.М.^a, Райтман О.А.^{a,b}

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

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

В настоящее время одним из перспективных направлений науки и техники является разработка наноразмерных материалов для светотрансформирующих устройств. Повышенный интерес к таким материалам обусловлен потребностью в создании миниатюрных фотопереклюателей, оптических логических устройств и систем хранения данных, оптоэлектронных преобразователей и т.п. Одним из важнейших классов органических фотопереклюаемых соединений являются фотохромные спиросоединения, обладающие узкой полосой поглощения и высокой термической стабильностью. В связи с этим основной целью данной работы была разработка комбинированных методик расчета спектральных характеристик спиросоединений и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

В настоящей 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] (SP1), 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метилпиридиния хлорида (SP2), 3',3'-диметил-1'-октадецилспиро[хромен-2,2'-индолин]-8-карбоновой кислоты (SP3), 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазина] (далее SINO(S)), 1-гексадецил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SINO16) и 5-(гексадецилокси)-1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SINO149) в трихлорметане, ацетонитриле и ацетоне. Изучено распределение электронной плотности методами теории функционала плотности и CASSCF. Показана принципиальная невозможность моделирования спектральных характеристик методом CASSCF/NEVPT2 на неполном активном пространстве сопряженной системы. Определено, что учет сольватационного эффекта растворителя моделью CPCM позволяет предсказать правильное направление смещения полос поглощения. Предложена универсальная эмпирическая корректировочная формула, включающая диэлектрическую проницаемость и показатель преломления растворителя. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанная регрессия демонстрирует наилучшее соответствие экспериментальным полосам поглощения мероцианиновых форм по сравнению с аналогичными эмпирическими выражениями, найденными в литературных источниках.

ДИГИДРО-1H-ДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНЫ СИММЕТРИЧНОГО И НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Фазлыева А. М., Скворцов И.А., Стужин П. А.

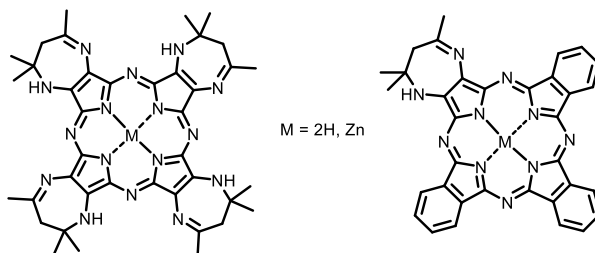
Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: alinamf@mail.ru

Ранее в [1] работе нами впервые были получены порфиразины содержащие 6,7-дигидро-1H-1,4-дiazепиновые кольца, которые имеют в своем составе имино и вторичные аминогруппы. Оказалось, что NH-группы в diaзепиновых фрагментах участвуют во внутримолекулярном переносе заряда (ICT) и сильно тушат флуоресценцию. Исследования показали, что соединения проявляют чувствительность к незначительному изменению кислотности среды, причем наблюдается протонирование иминогрупп, которое приводит к разгоранию флуоресценции.

На данный момент был впервые получен тетрадиазепинопорфиразинат цинка симметричного строения $[(Me_3Dz)_4PcZn]$, который в дальнейшем был функционализирован с помощью реакции метилирования с CH_3I в целях получения водорастворимой формы макроцикла. Для $[(Me_3Dz)_4PcZn]$ были изучены кислотно-основные свойства.



Кроме того, впервые был получен низкосимметричный трибензо-монодiazепинопорфиразин (A_3B -типа) двумя разными методами: в результате реакции раскрытия субфталоцианинового кольца в присутствии дииминоимина, а также в результате смешанной стерически контролируемой циклизации фталонитрила и 6,7-дигидро-1H-1,4-дикарбонитрила в присутствии бутилата лития. Также был выявлен наилучший способ получения diaзепинопорфиразина типа A_3B .

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью различных спектральных методов: УФ-видимая спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-90276); министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-671)

Литература

[1] Skvortsov, I. A., Fazlyeva, A. M., Khodov, I. A., Stuzhin, P. A. (2020). Porphyrazines with annulated diazepine rings. 5. Near-IR-absorbing tetrakis (6,7-dihydro-1H-1,4-diazepino) porphyrazines and effects of acid solvation on their spectral properties. *New Journal of Chemistry*, 44(42), 18362-18371.

ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРАЦЕТАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С В15С5

Шаров В.Э., Костикова Г.В., Жилов В.И., Григорьев М.С.
*Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
117342 Москва, ул. Обручева, д. 40, корп. 1*

Широко известна способность макроциклических полиэфиров образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами большого количества металлов, что позволяет использовать данные лиганды, в частности, для выделения различных элементов. Так, бензо-15-краун-5 (В15С5) обладает высокой селективностью к скандию при экстракции из растворов, содержащих трихлорацетаты Na или Li. Это позволяет использовать данные экстракционные системы для выделения Sc из смесей РЗЭ. Поэтому исследование комплексообразования различных хлорацетатов щелочных металлов с В15С5 представляется интересной и важной задачей.

На первом этапе были получены изотермы экстракции моно-, ди- и трихлорацетатов Li, Na и K В15С5 в хлороформе. Наблюдалось увеличение перехода металла в органическую фазу в ряду $Li < Na < K$ для всех исследуемых анионов. В случае монохлорацетатов, трихлорацетата натрия и дихлорацетата калия наблюдалось увеличение экстрагируемости солей с увеличением их концентрации в равновесной водной фазе. Аналогичные зависимости, полученные для $CHCl_2COOLi$, CCl_3COOLi , $CHCl_2COONa$ и CCl_3COOK , имели ярко выраженный максимум. Для Li и Na наблюдалось увеличение экстрагируемости в ряду анионов $CH_2ClCOO^- < CHCl_2COO^- < CCl_3COO^-$, а для K – в ряду $CH_2ClCOO^- < CCl_3COO^- < CHCl_2COO^-$.

Далее были получены зависимости перехода В15С5 в водную фазу от концентрации хлорацетата щелочного металла в равновесной водной фазе. Оказалось, что для моно- и дихлорацетатов лития и натрия наблюдается существенное увеличение концентрации краун-эфира в водной фазе с ростом концентрации металла, причем в случае натриевых солей этот показатель был выше, чем в случае литиевых. Для систем с $CH_2ClCOOK$ и $CHCl_2COOK$ данный эффект практически не наблюдался. В случае трихлорацетатов для всех трех щелочных металлов наблюдалось существенное увеличение концентрации В15С5 в равновесной водной фазе с увеличением концентрации металла, причем этот параметр увеличивался в ряду $K < Na < Li$.

Для экстракционных систем $CCl_3COOM - В15С5 (CHCl_3) (M=Li,Na,K)$ методом разбавления были получены соотношения металл : лиганд в экстрагируемом комплексе. Для Li и Na этот параметр оказался близок к 1:1, а для K – 1:2.

Были получены в кристаллическом виде и охарактеризованы методом РСА соединения трихлорацетатов Li и Na и дихлорацетата K с В15С5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С НАЦЕЛИВАЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ, ОБЛАДАЮЩИМИ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ¹

Бортневская Ю.С., Ширяев Н.А., Брагина Н.А., Жданова К.А.

МИРЭА – Российский технологический университет,

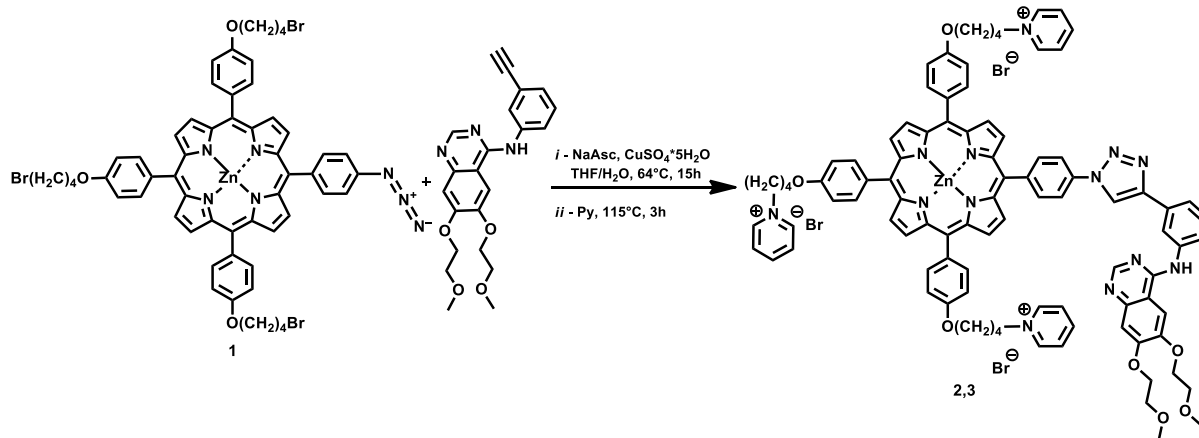
Москва, пр. Вернадского, 86; E-mail: Bortnevskaia2000@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – хорошо зарекомендовавший себя подход лечения многих онкологических заболеваний. Значительное повышение селективности данного метода может быть достигнуто путем разработки высокоэффективных фотосенсибилизаторов, содержащих в структуре нацеливающие лиганды, способные направленно доставлять фотодинамические агенты к опухолевым клеткам.

На данный момент в терапии раковых заболеваний широко применяются низкомолекулярные ингибиторы рецепторов эпидермального фактора роста (EGFR), обладающих внутренней тирозинкиназной активностью. Поскольку данные соединения демонстрируют высокую селективность к клеткам неоплазии, их конъюгация с фотосенсибилизаторами на основе тетрапирролов является перспективной стратегией создания новых противоопухолевых агентов.

Данная работа посвящена разработке подходов получения конъюгатов мезо-арилпорфиринов с тирозинкиназным ингибитором – Эрлотинибом® для таргетной противоопухолевой терапии. В качестве основной стратегии синтеза целевого соединения был подобран метод медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. В роли ацетиленовой компоненты использовали коммерчески доступный Эрлотиниб®, который обрабатывали предварительно синтезированным цинковым комплексом азидопорфирина **1**.

Повышение растворимости эрлотиниб-порфиринового конъюгата **2** в физиологических средах было достигнуто путем модификации терминальных функциональных групп и, как следствие, получение целевого положительно заряженного соединения **3**.



¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10176).

НОВЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЦИНКА И ГАДОЛИНИЯ(III) ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ¹

Бунин Д.А.¹, Монич С.В.², Жданов А.П.³, Акасов Р.А.⁴,
Мартынов А.Г.¹, Сафонова Е.А.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.^{1,3}

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

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский пр., 31; e-mail: yulia@igic.ras.ru

⁴ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова,
Москва, ул. Трубецкая, 8 стр. 2

В работе впервые реализовано превращение карбонильных производных фталонитрилов в amino- и гидроксиметил-производные при помощи триацетоксиборгидрида натрия — доступного мягкого восстановителя [1].

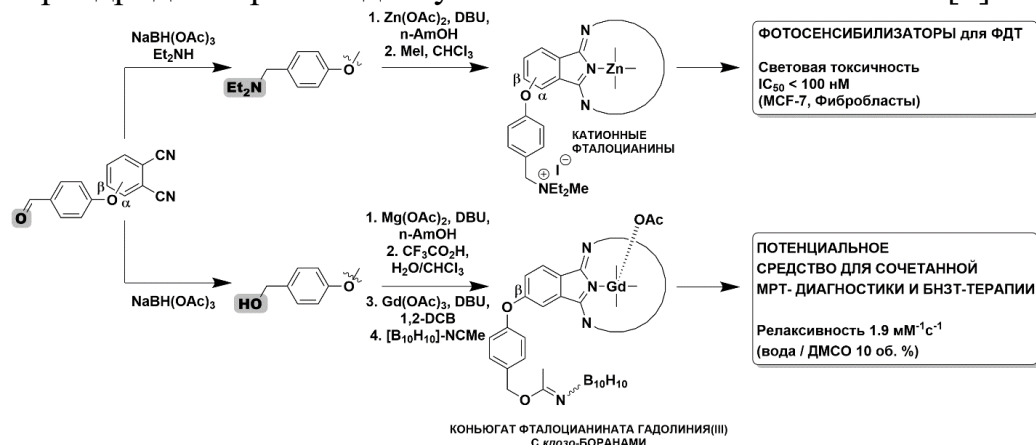


Рис. 1. Схема синтеза новых фталоцианинов.

При помощи разработанной стратегии были получены:

- Новые катионные фталоцианинаты цинка на основе amino-замещенных фталонитрилов* — потенциальные фотосенсибилизаторы для ФДТ, демонстрирующие очень высокую световую цитотоксичность ($\text{IC}_{50} < 100 \text{ нМ}$ для MCF-7 и фибробластов);

- Новый фталоцианинат гадолиния(III) и его ацетонитрильное производное с клозо-боранами на основе гидроксиметил-замещенных фталонитрилов** — потенциальное средство для сочетанной МРТ-диагностики и БНЗТ-терапии с приемлемой величиной релаксивности $1.9 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$.

[1] Afanasyev, O. et al. // *Chem Rev*, 2019, 119, p. 11857–11911.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО-18-КРАУНА-6 И ДИБЕНЗО-21-КРАУНА-7.

Глушко В.Н.,¹ Садовская Н.Ю.,¹ Блохина Л.И.,² Белусь С.К.,² Ретивов В.М.

¹НИЦ «Курчатовский Институт - ИРЕА», Богородский вал, д.3, Москва, Российская Федерация,

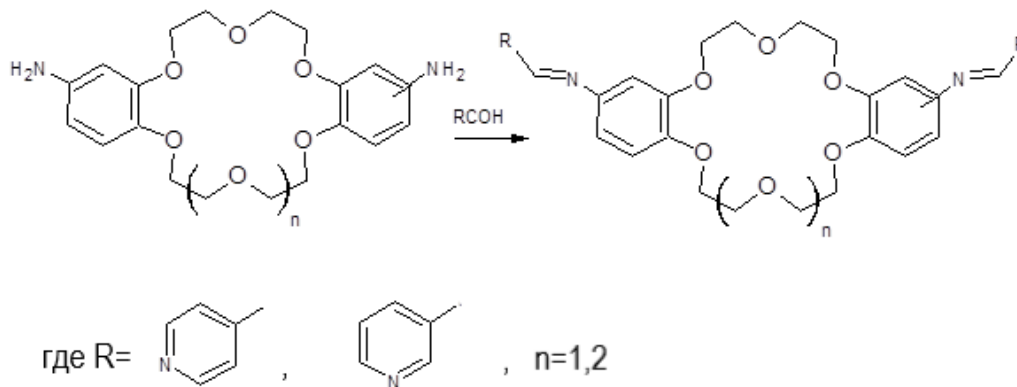
²НИЦ «Курчатовский Институт, пл. Академика Курчатова, д.1, Москва

В период распространения вирусных и бактериальных инфекций, крайне актуален поиск новых антибактериальных веществ.

Нами впервые синтезированы основания Шиффа, производные дибензо-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 и их медные комплексы с ацетатом меди, исследованы антибактериальные способности веществ.

Выявлено, что и лиганды и медные комплексы проявляют наибольшую активность против грамположительных бактерий *Micrococcus luteus* и *Staphylococcus aureus*. Грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa* не проявляют роста в средах медных комплексов производных краун-эфиров в большей степени, чем в соединениях, не содержащих медь в своем составе.

Производные дибензо-18-краун-6 активнее, чем производные дибензо-21-краун-7 подавляют рост микроорганизмов.



Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ: СОЛИ ЛИТИЯ – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ – B15K5.

Демина Л.И.¹, Бездомников А.А.¹, Кузьмина Л.Г.², Цивадзе А.Ю.¹

¹ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4

²ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31

Метод ИК-спектроскопии был использован для изучения процессов комплексообразования в экстракционной системе, а также для выяснения состава органической и водных фаз при различных концентрациях экстрагента и соли лития. Эта информация необходима для подбора оптимальных параметров экстракционных процессов и увеличения степени извлечения лития из водных растворов солей.

В изучаемой системе в качестве экстрагента использовался раствор B15K5 в ионной жидкости [C8mim][N(SO₂CF₃)₂]. Литий извлекали из водных растворов LiCl и LiN(SO₂CF₃)₂.

В рамках настоящего исследования проводился ИК спектральный анализ органических и водных фаз. Поскольку экстракция лития в органическую фазу обусловлена процессом комплексообразования лития с B15K5, то предварительно были выделены и изучены методами РСА и ИК спектроскопии комплексы LiN(SO₂CF₃)₂ с B15K5 с различным соотношением Li :B15K5 = 1 (I), 1.5 (II), 2 (III).

Показано, что в выделенных комплексах лития (I-III) молекулы краун-эфира занимают различные позиции. Это приводит к формированию различных конформаций краун-эфирного кольца в составе комплексов. Для определения конформаций использовали диапазон 1000-800 см⁻¹, где фиксируются полосы валентно-деформационных колебаний этиленгликолевых звеньев.

Сравнительный анализ ИК спектров экстракта и растворов выделенных комплексов показал, что в органическую фазу экстрагируется комплекс состава LiB15K5(H₂O)N(SO₂CF₃)₂ (1:1).

ИК спектры были использованы для контроля распределения экстрагента между органической и водной фазами. Спектральный анализ позволил предложить механизм холостой экстракции лития в ионную жидкость из водного раствора LiN(SO₂CF₃)₂.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782)

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ТРАНСПОРТНЫМИ БЕЛКАМИ ПЛАЗМЫ КРОВИ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ

Дрондель Э.А.¹, Моршнева Ф.К.², Кустов А.В.^{1,2}, Березин Д.Б.¹, Хлудеев И.И.⁴, Кукушкина Н.В.², Белых Д.В.³

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклов, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестов РАН, Иваново, Россия

³Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

⁴[Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Белоруссия](#)

e-mail: drondel2014@mail.ru

Рост числа онкологических заболеваний представляют собой серьезную проблему для отечественного здравоохранения. Фотодинамическая терапия (ФДТ) является эффективной альтернативой стандартным методам лечения рака и включает три нетоксичных в темноте компонента: фотосенсибилизатор (ФС), видимый свет и молекулярный кислород [1, 2]. Вводимый обычно внутривенно ФС селективно накапливается в опухолевой ткани и при облучении видимым светом генерирует активные формы кислорода (главным образом, синглетный кислород), что приводит к гибели опухолевых клеток [2]. В васкулярной фотосенсибилизаторы могут транспортироваться к клеткам-мишеням в виде комплексов с различными транспортными белками и форменными элементами крови, и, таким образом, время и селективность накопления разных по структуре ФС в опухолях будут существенно различаться.

Метод гель-фильтрации при использовании геля с подходящим размером пор позволяет количественно оценить связывание транспортных белков сыворотки с ФС различной природы в условиях, максимально приближенных наиболее приближенных к имеющим место *in vivo*.

В докладе представлены результаты исследования связывания хлориновых ФС с белками сыворотки методом гель-фильтрации со спектрофотометрическим контролем. Показано, что анионные ФС на основе хлорина e_6 почти полностью переносятся сывороточным альбумином, в то время как монокатионные ФС связываются преимущественно с липопротеинами низкой и высокой плотности. Описание методики исследования и количественные результаты будут подробно представлены на постере.

Литература

[1] Kustov A.V.; Privalov O.A.; Strelnikov A.I.; Koifman O.I. *et al. J. Clin. Med.* **2022**, *11*, 233.

[2] Kustov A.V.; Morshnev Ph.K.; Kukushkina N.V. *et al. Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5294.

¹ Исследование выполнено за счёт средств гранта РФФИ (проект №21-13-00398)

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ И СВИНЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*

Ермакова Е.В.¹, Королева Е.О.¹, Шепелева И.И.¹, Бессмертных-Лемен А.Г.^{2,3}

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

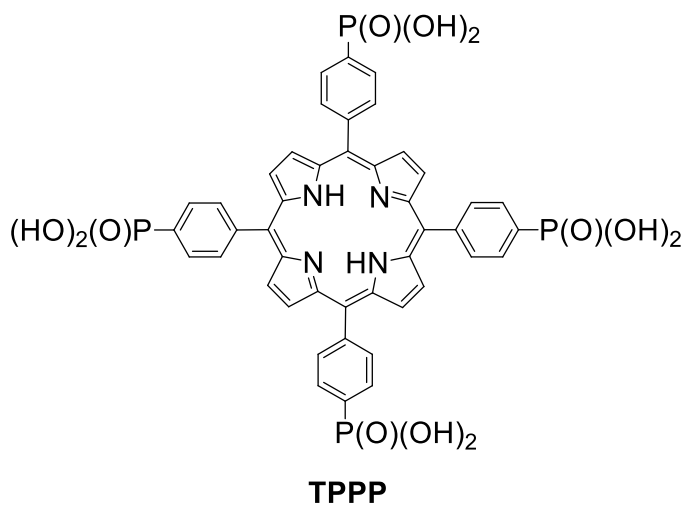
²Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon, 9, Avenue Alain Savary, BP 47870, France

³ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France

Порфирины благодаря своим оптическим свойствам являются перспективными соединениями для создания сенсоров для обнаружения катионов токсичных металлов в водных средах.

В данной работе на основе водорастворимого тетразамещенного порфирина TRPP созданы колориметрический и флуоресцентный сенсоры селективные по отношению к катионам меди и свинца в водных растворах.

Включение водорастворимого порфирина TRPP в матрицу из агарозы позволило создать твердотельный сенсор – полимерные пленки, цвет которых изменялся только в присутствии катионов меди и свинца. Цветовые изменения наблюдались как



невооруженным глазом, так и при облучении диодом (365 нм). При этом цвет сенсорных систем изменялся по-разному в зависимости от катиона. Кроме того, предел обнаружения катионов меди полимерными пленками составил 10^{-9} М, что почти на два десятичных порядка превышает ПДК катионов меди в питьевой воде (1.6×10^{-7} М). Этот результат является уникальным для визуального определения катионов в водных растворах.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70003.

СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКТАФОСФОНАТЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК*

Ермакова Е.В.¹, Бессмертных-Лемен А.Г.^{2,3}, Арсланов В.В.¹

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

²Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB),
CNRS, 21078 Dijon, 9, Avenue Alain Savary, BP 47870, France

³ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1,
Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France

Порфирины и их металлокомплексы способны формировать супрамолекулярные ансамбли с различной структурой в зависимости от строения периферийных заместителей и природы металлоцентра. В данной работе исследованы свойства нового β -окта[(4-диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его металлокомплексов на поверхности раздела воздух/вода с последующим переносом на твердые подложки.

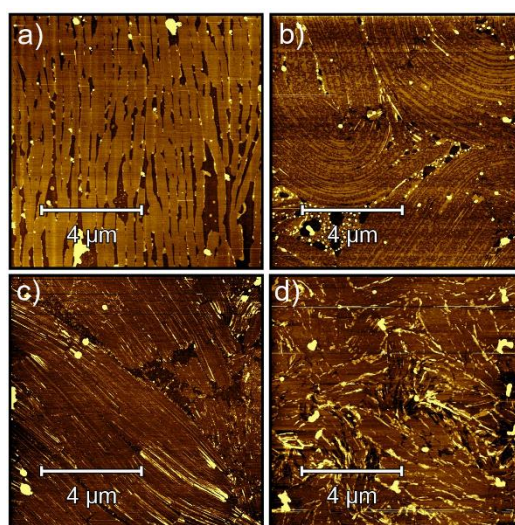
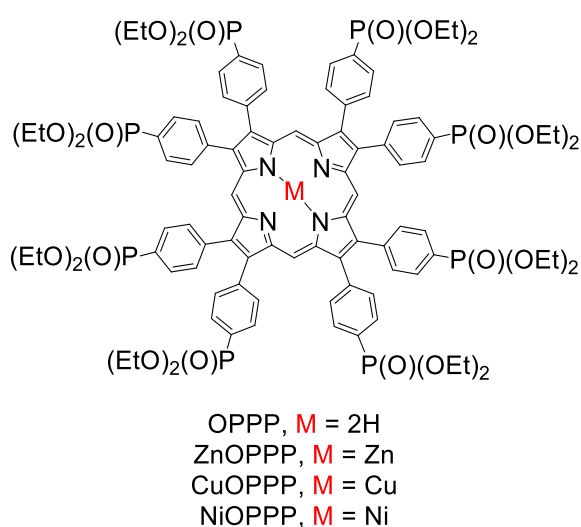


Рис. 1. АСМ изображения однослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт порфиринов **OPPP** (a), **NiOPPP** (b), **ZnOPPP** (c) и **CuOPPP** (d).

Установлено, что структура супрамолекулярных систем, заданная на поверхности раздела воздух/вода латеральным сжатием, а также их оптические свойства сохраняются при переносе монослоев на твердые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт, что было подтверждено методом атомно-силовой микроскопии (Рис. 1).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-73-00020.

ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Жилов В.И., Бездомников А.А., Костикова Г.В., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория новых физико-химических проблем
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zhilov@bk.ru*

Перспективным является использование краун-эфиров совместно с ионными жидкостями, как альтернатива обычно используемым в процессах экстракции легколетучим и вредным растворителям, например, CHCl_3 .

В работе был рассмотрен ряд ионных жидкостей, из которых наилучшими экстракционными свойствами обладала $[\text{C4mim}][\text{NTf}_2]$. Показан недостаток использования ионных жидкостей, при котором имеется перенос ионной жидкости в водную фазу вследствие ионного обмена, что приводит к потерям ионной жидкости, изменению объёмов фаз и даже к смешению фаз для недостаточно липофильных ионных жидкостей. Наибольшая холостая экстракция при использовании различных солей лития наблюдается из системы с LiNTf_2 .

Введение краун-эфира в систему с ионной жидкостью значительно увеличивает экстракцию солей лития, идентично наблюдаемой ранее зависимости лучше экстрагируется LiNTf_2 . Однако эффект переноса части ионной жидкости в водную фазу оказался более значительным и использование недостаточно липофильных ионных жидкостей приводило к смешению органической и водной фаз, из-за чего оптимальной в использовании оказалась $[\text{C8mim}][\text{NTf}_2]$.

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КИНЕТИКА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ВНУТРИ ПОЛИМЕРА С РАЗНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Калаев И.Н.^{1,2}, Тарасевич А.О.^{1,3,4}, Аржанов А.И.^{1,3,4}, Магарян К.А.^{1,2},
Наумов А.В.^{1,3,4}, Алентьев А.Ю.⁵

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

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, ул. Колмогорова, 1*

³*Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5*

⁴*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 53*

⁵*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, г. Москва, Ленинский проспект 29
in.kalaev@mpgu.edu*

В наше время актуальной задачей на стыке химии и физики является изучение влияния матрицы на различные параметры внедренных в нее излучателей. Более конкретной задачей является проведение поисковых экспериментов по исследованию взаимовлияния излучателей и локальных сред-матриц.

В рамках данной работы были исследованы оптические характеристики квантовых точек (КТ) типа ядро/оболочка CdSe/CdS/ZnS внутри синтезированного полимера – аморфного полифениленоксида (ПФО). ПФО был выбран из-за его способности менять свободный объем при разной температуре синтеза. Благодаря изменению свободного объема меняются и диэлектрические параметры полимера, в частности показатель преломления. При разных температурах были синтезированы 7 матриц с разными показателями преломления, а КТ были легированы в полимерные образцы на стадии синтеза в неизменной концентрации. Далее образцы исследовались методами люминесцентной и время-разрешенной спектроскопии.

Были зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции всех 7 образцов. Проанализирована связь между изменением контура люминесценции, а также времени жизни возбужденного состояния и температурой синтеза полимера.

В результате исследования получены новые данные о композитах. На основе этих данных сделаны выводы о влиянии полимерной матрицы с разным показателем преломления на интенсивность люминесценции и время жизни возбужденного состояния излучателей, внедренных в матрицу.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника». Авторы статьи являются членами ведущей научной школы Российской Федерации «Оптико-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (проект НШ-776.2022.1.2). Авторы благодарят профессора Александра Юрьевича Алентьева (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук) за предоставленные на исследования полимерные композиты.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ МИКТОЛУЧЕВЫЕ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кирилл Т.Ю., Смирнова А.В., Козина Н.Д., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

tatyana_pux@mail.ru

Получение новых функциональных полимерных материалов для использования их в медицинских приложениях является актуальной задачей современной науки о высокомолекулярных соединениях. Перспективным классом полимеров, используемых для адресной доставки лекарственных веществ, являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ). Перспективы практического применения термочувствительных полимеров сложной архитектуры стимулировали исследования в области синтеза и изучения многолучевых звездообразных полимеров, в частности звезд с ПаОЗ лучами.

В данной работе исследованы новые звездообразные стимул-чувствительные полимеры с калекс[8]ареновым ядром, лучами которых являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) и поли-2-этил-2-оксазолин (ПэОЗ) (Рис.1).

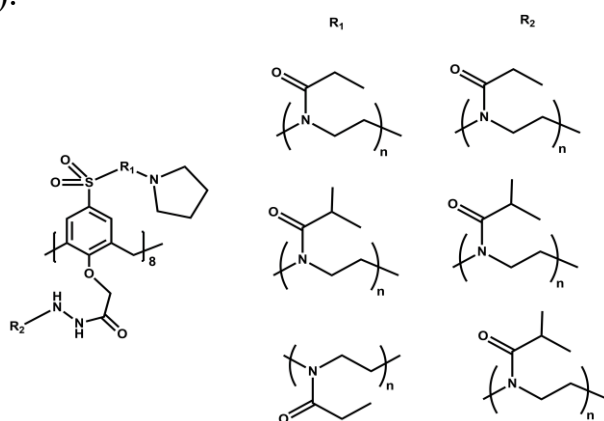


Рисунок 1. Структурные формулы звездообразных 16-лучевых ПаОЗ

Синтез 16-лучевых звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с калекс[8]ареновым центром ветвления проводился с использованием комбинации подходов «прививка на» и «прививка от». Для этого использован мультицентровый инициатор с сульфохлоридными группами, введенными в верхний обод макроцикла и сложноэфир-

ными группами, введенными в нижний обод. Структура полученных образцов подтверждена методами ЯМР- и УФ-спектроскопии.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики получены молекулярные массы образцов, их гидродинамические радиусы и характеристические вязкости в органических растворителях. Процессы самоорганизации в водных растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии. Определены температуры фазового разделения и получены характеристики растворов.

Показано, что при переходе от гидрофильного ПэОЗ к более гидрофобному ПипОЗ температуры фазового разделения снижаются.

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Костикова Г.В., Шаров В.Э., Григорьев М.С., Жилов В.И.

*Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1*

Макроциклические полиэфиры и их открытоцепные аналоги являются перспективными экстрагентами для селективного выделения и разделения различных металлов. Ранее было найдено, что в качестве селективного экстрагента для извлечения Sc из редкоземельных концентратов может быть рассмотрен Б15К5.

Исследован процесс комплексообразования Sc с Б15К5 в присутствии трихлор-ацетатов Li и Na. Определены стехиометрические соотношения Sc:Б15К5, Sc:ТХА⁻ и Sc:ОН⁻ в экстрагируемых соединениях. Для экстракционной системы с ТХАLi в случае высоких концентраций Sc в фазе экстрагента (более 10 г/л) при выдержке экстракта на воздухе наблюдалось выпадение кристаллов, структура I которых была определена методом РСА.

Атом Li в структуре I связан с пятью атомами O одной молекулы краун-эфира, окружение атома Li дополняет атом O молекулы воды, которая связана водородными связями со второй молекулой краун-эфира, в результате в структуре можно выделить фрагмент $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{benzo-15-crown-5})_2]^+$. Анионная часть структуры представляет собой димерный комплексный анион $[\text{Sc}_2(\text{OH})(\text{OOC}\text{CCl}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$. Два атома Sc соединены двумя бидентатно-мостиковыми трихлорацетат-ионами и мостиковым гидроксил-ионом. Кроме того, в координацию каждого из атомов Sc входят два атома O двух монодентатных трихлорацетат-ионов и атом O молекулы воды. Также были синтезированы два соединения: $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{benzo-15-crown-5})_2][\text{Sc}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$ II и $[\text{K}(\text{benzo-15-crown-5})_2][\text{Sc}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{benzo-15-crown-5})]$ III, подтвердившие вхождение скандия в комплексные соединения в виде аниона.

Данные по экстракционному разделению скандия и РЗЭ Б15К5 показали, что при высоких концентрациях РЗЭ в равновесных водных фазах наблюдается их заметный переход в экстракт, в связи с чем была подробно рассмотрена экстракция РЗЭ растворами Б15К5 в хлороформе из нейтральных растворов трихлорацетатов Li и Na. В образующихся экстрагируемых комплексах методом разбавления получены соотношения для ТХА Li – РЗЭ : Б15К5 ~ 1 : 3 – 3,5; РЗЭ : [ТХА⁻] ~ 1 : 4,3. Для ТХА Na – РЗЭ : Б15К5 ~ 1 : 2; РЗЭ : [ТХА⁻] ~ 1:3,9. Таким образом, на основании полученных данных может быть выдвинуто предположение, что при экстракции РЗЭ из растворов трихлорацетатов лития и натрия Б15К5 образуются комплексные соединения, содержащие сходные по строению анионы, включающие РЗЭ, и разные по строению катионы, включающие молекулы краун-эфира, воды и катион щелочного металла.

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

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ХИРАЛЬНО-ЗАМЕЩЁННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ¹

Кройтор А.П.^{1,2}, Сорокин А.Б.² Мартынов А.Г.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,3},
Цивадзе А.Ю.^{1,3}

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

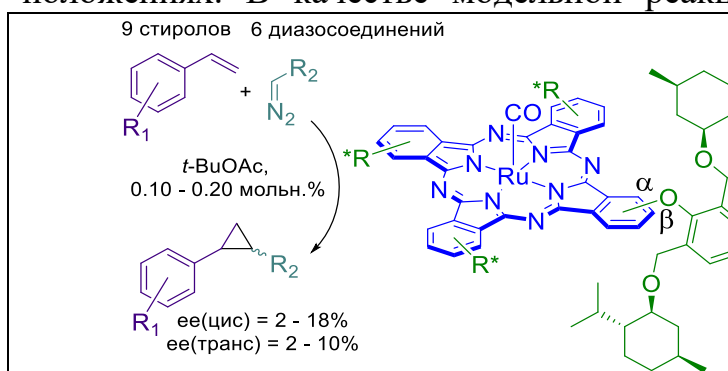
² *Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement, IRCELYON,
Villeurbanne, France*

³ *Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия.*

e-mail: andreykroytor96@gmail.com

Реакции переноса карбена – мощный инструмент современного органического синтеза, используемый для получения ряда фармацевтических препаратов. В связи с этим, важно, чтобы такие реакции были энантиоселективными и приводили к образованию целевых оптических изомеров, обладающих необходимой биологической активностью. Комплексы порфиринов с хиральными заместителями позволяют успешно решать такую задачу, выступая в качестве катализаторов в реакциях энантиоселективного переноса карбена в С=C [1,2] и С-Н [2,3] связи. В то же время, несмотря на успехи в области синтеза хирально-замещённых фталоцианинов [4], на данный момент исследования, подтверждающие их способность к асимметричной индукции, не проводились.

В данной работе показан первый пример энантиоселективного катализа с использованием фталоцианинов рутения, содержащих арилоксильные группы с фрагментами (-)-ментола в периферийных (β) и непериферийных (α) положениях. В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие



стирола и его производных с диазосоединениями. Показано, что в присутствии 0.15 моль.% α -замещённого комплекса удается достичь $ee(\text{цис}) = 18\%$ для реакции цикло-пропанирования стирола этилдиазоацетатом.

1. Che C. et al., J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 4119–4129.
2. Chan K.-H. et al., Angew. Chemie. 2014. Vol. 126, № 11. P. 3026–3031.
3. Cheung W. et al., Org. Lett. 2003. Vol. 5, № 14. P. 2535–2538.
4. Kobayashi N., Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 219–221. P. 99–123.

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ¹

Кройтор А.П.^{1,2}, Сорокин А.Б.² Мартынов А.Г.¹,
Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.^{1,3}

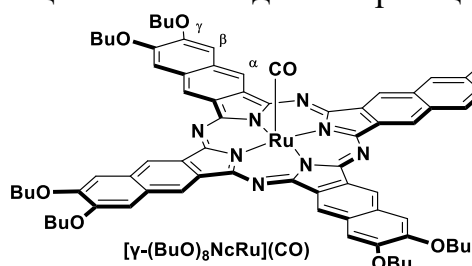
¹ *Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

² *Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement - IRCELYON,
Villeurbanne, France*

³ *Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия.*

e-mail: andreykroytor96@gmail.com

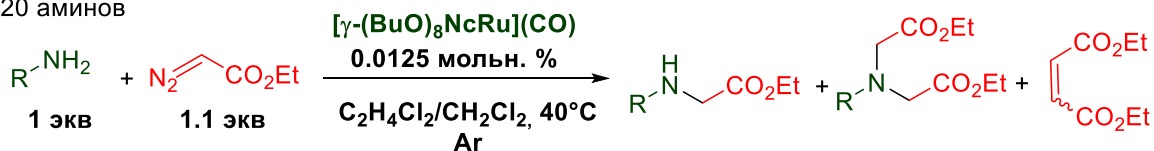
Нафталоцианины являются бензоаннелированными аналогами фталоцианинов. Происходящее при такой модификации расширение ароматической системы оказывает значительное влияние на электронное строение и химические свойства комплексов. В то время как фталоцианины активно применяются в качестве катализаторов переноса карбенов [1,2], каталитические свойства нафталоцианинов в подобных реакциях ранее не были изучены.



В данной работе взаимодействием окта-бутокси-нафталоцианина с карбонилем рутения в кипящем *o*-дихлорбензоле впервые синтезирован комплекс $[\gamma\text{-(BuO)}_8\text{NcRu}](\text{CO})$. Продемонстрирована высокая каталитическая активность полученного соединения в реакции внедрения карбена в N-H связь при

взаимодействии аминов с этилдиазоацетатом (ЭДА). Показано, что комплекс $[\gamma\text{-(BuO)}_8\text{NcRu}](\text{CO})$ катализирует данные реакции при более низкой концентрации, по сравнению с ранее описанным фталоцианинатом рутения $[\beta\text{-(BuO)}_8\text{PcRu}](\text{CO})$ [2] – даже при использовании 0.002 мольн. % нафталоцианина в реакции анилина с ЭДА удаётся достигнуть TON = 48000, в то время как максимальный TON при использовании фталоцианинового катализатора достигал значения 1000.

20 аминов



1. L.P. Cailler, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze, A. B. Sorokin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, 23, 497–506.
2. L.P. Cailler, A. P. Kroitor, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. B. Sorokin, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 6, 2023–2031.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №21-53-15004) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы.

ДЕСТРУКЦИЯ И ПЕРЕСБОРКА НИОСОМ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ*

Крылов Д.И., Ермакова Е.В., 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

За последние десятилетия нанотехнологии оказали значительное влияние на медицину и во многом способствовали ее совершенствованию. Разработаны инновационные системы доставки лекарств, которые уже продемонстрировали свою эффективность, длительную физическую и химическую стабильность, простоту и надежность получения, доступность материалов. Одним из достижений в этом направлении можно считать разработку ниосом в качестве альтернативной по структуре липосомами системы доставки. Однако, несмотря на большое число работ, посвященных этим наноносителям, исследованию физико-химических процессов, ответственных за получение везикулярных структур до сих пор уделяется недостаточно внимания. В значительной мере это относится к поведению везикулярных структур в поле центробежных сил, использующихся при выполнении одной из важнейших операций в процессе получения качественных везикул - очистке ниосомальных дисперсий от избытка компонентов, формирующих носители, а также от не вошедших в частицы препаратов. Интенсивное механическое воздействие на «жидкие» частицы, распределенные в дисперсии, оказывает значительное влияние на основные параметры везикул.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в изучении структурных превращений ниосом в поле центробежных сил различной интенсивности, а также в детальном исследовании кинетики диализа ниосом различного состава. Установлено, что в отличие от щадящего, но времязатратного диализа, процесс центрифугирования дисперсий приводит существенному изменению морфологии и распределения частиц по размерам, а также является причиной значительного уменьшения эффективности инкапсуляции целевого компонента.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение №075-15-2020-782)

ACUTE TOXICITY OF A NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN PHOTSENSITIZER FOR ANTITUMOR AND ANTIMICROBIAL PHOTODYNAMIC THERAPY¹

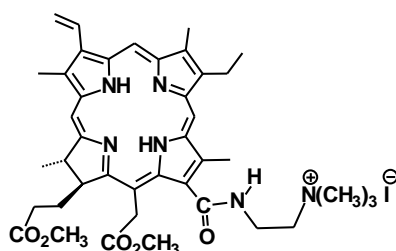
Kustov A.V.^{1,2}, Kukushkina N.V.^{1,2}, Zhidomorov N.Yu.³, Nazarenko O.A.³, Demidov V.I.³, Berezin D.B.²

¹ *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya str., 1*

² *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153012 Russia, Ivanovo, Sheremetev av, 7*

³ *Ivanovo State Medical Academy, 153012, Russia, Ivanovo, Sheremetev av, 8*
E-mail: kustov@isuct.ru

Photodynamic therapy (PDT) is a successful therapeutic modality for treating localized bacterial infections and superficially located tumors [1-3]. PDT consists of three non-toxic components such as a photosensitizer (PS), light, and molecular oxygen which together may lead to the generation of highly toxic singlet oxygen species, ¹O₂. This phenomenon rapidly induces significant toxicity towards tumor or microbial cells *via* apoptosis, necrosis or autophagy. However, despite of great success of clinical PDT, there are several limitations of the second-generation chlorin PSs [1], which stimulates the search of new agents for efficient tumor photoinactivation.



In this experimental study we focus on acute toxicity of a new monocationic derivative of chlorin e₆ (see the Figure), which is considered as a new promising photosensitizer both for antimicrobial and antitumor photodynamic therapy, using a rat model. Our results do indicate that the LD₅₀ value for this agent is rather high being of 100 mg/kg of body weight. The main driving force in thanatogenesis of animals is vasopathic action, which, apparently, leads to the development of cerebral edema and dislocation syndrome. Additionally, the development of acute respiratory distress syndrome seems to be also important.

1. A.V. Kustov, D.B. Berezin, A.I. Strelnikov, N.P. Lapochkina. Antitumor and antimicrobial photodynamic therapy: mechanisms, targets, clinical laboratory research. A practical guide. A.K. Gagua ed., Moscow, Largo, 2020, 108 p. (in Russian)

2. Kustov A.V.; Privalov O.A.; Strelnikov A.I.; Koifman O.I. *et al. J. Clin. Med.* **2022**, *11*, 233.

3. Kustov A.V.; Morshnev Ph.K.; Kukushkina N.V. *et al. Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5294.

¹ This research was supported by Russian Science Foundation (project N 21-13-00398)

СИНТЕЗ И ДАЛЬНЕЙШАЯ РЕБЕРНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АНИЗОЛ-СОДЕРЖАЩЕГО ГЕКСАХЛОРОКЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ S-, S₂-АЛИФАТИЧЕСКИХ И O₂-АРОМАТИЧЕСКИХ НУКЛЕОФИЛОВ*

Лимарев И.П.^{1,2}, Зелинский Г.Е.^{1,2}, Волошин Я.З.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 28 стр.1.

E-mail: Limarev.1995@mail.ru

Разработана поэтапная стратегия синтеза ряда реберно-функционализированных хлорсодержащих клатрохелатов железа(II) с двумя анизольными фрагментами в апикальных положениях. Их гексахлороклатрохелатный предшественник был получен реакцией темплатной конденсации дихлорглиоксиматных хелатирующих лигандов на матрице – ионе железа(II) с двумя молекулами 4-метоксифенилборной кислоты в качестве сшивающего агента. Последующее нуклеофильное замещение по схеме 1 привело к ряду S-, S₂- и O₂-содержащих клатрохелатов железа(II), способных к дальнейшей функционализации их апикальных и реберных фрагментов.

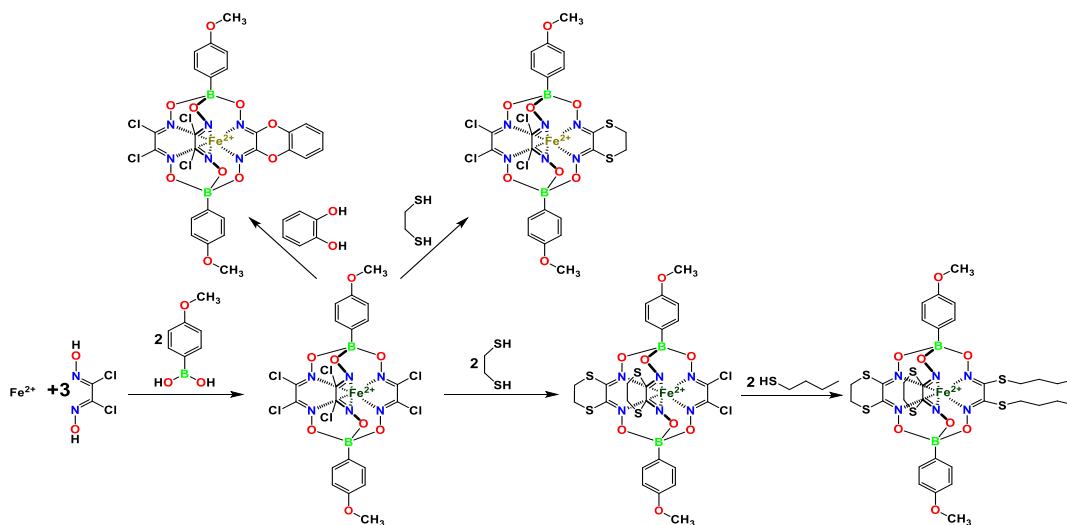


Схема 1

Состав и строение полученных клеточных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, полядерной ЯМР-спектроскопии MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА.

[1] Я.З.Волошин, И.Г.Белая, Р.Кремер, *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*, Граница, Москва, 2019.

*Синтез комплексов выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-33-60047). Спектральные и структурные исследования выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЛОЯ БОР-ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА/ВОЗДУХ

Макшанова А.О.¹, Усольцев С.Д.², Райтман О.А.^{1,3}

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

²ИГХТУ, 153000, Иваново, Шереметевский просп., д. 7.

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

Бор-фторидные комплексы дипирринов (BODIPY) являются перспективным классом органических люминофоров, представители которого обладают высокими квантовыми выходами люминесценции и коэффициентами молекулярной экстинкции. Фотофизические характеристики различных производных BODIPY в разной степени зависят от параметров локального окружения молекулы. Путем структурной модификации можно управлять чувствительностью молекул по отношению к различным анализатам, изменению полярности среды и многим другим внешним условиям [1]. Бордипиррины, кроме этого, легко поддаются химической модификации и, в частности, могут быть предорганизованы к гомомолекулярным взаимодействиям в двухмерных слоях. В настоящей работе рассматривается влияние различных ко-сурфактантов на физико-химические и спектральные характеристики монослоя BODIPY, имеющего в структуре протяженный алифатический заместитель. Использование ко-сурфактантов позволяет гибко контролировать параметры образующегося монослоя. Определено, что любой из исследованных разбавителей в значительной степени повышает эластичность слоя, позволяя формировать истинные монослои на основе BODIPY-C10 (рис. 1), что критически значимо для технологии фотоэлектронных устройств.

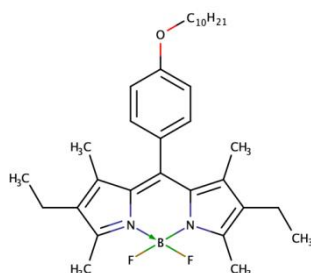


Рисунок 1. Структурная формула исследуемого BODIPY-C10

С другой стороны, показано, как спектральные свойства образующегося слоя можно использовать для первичной оценки структурных характеристик мономолекулярной пленки. Такой подход существенно расширяет возможности управления фоточувствительными монослоями по сравнению с постоянным контролем поверхностного давления в системе.

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties //Chemical reviews. – 2007. – Т. 107. – №. 11. – С. 4891-4932.

УЧАСТИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЁВ BODIPY ДЛЯ МОДУЛИРОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ¹

Матюшенкова В.М.^{1,2}, Александрова А.В.¹, Шокуров А.В.¹,
Волкова Ю.А.³, Селектор С.Л.¹

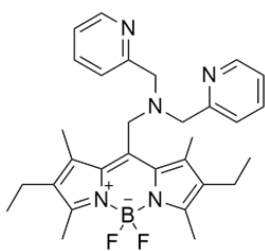
¹Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31к. 4, 199071; e-mail: pcss_lab@mail.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

³Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Разработка функциональных наноматериалов на основе молекулярных ансамблей в настоящее время является одним из ключевых направлений современной науки о материалах. В качестве основы для таких структур удобно использовать модифицированные органические красители, в частности, соединения на основе BODIPY, которые благодаря своим фотофизическим характеристикам, широко используются, начиная от флуоресцентных маркеров вплоть до фотопереключаемых материалов.

Целью данной работы является исследование спектральных и рецепторных характеристик одного из представителей класса BODIPY, содержащего в качестве ионофорного фрагмента бис-[(пиридин-2-ил)метил]амин в мезоположении (B2P), на межфазной границе воздух/вода и в ультратонких плёнках. В растворе и монослоях Ленгмюра данное соединение в свободной форме демонстрирует малоинтенсивную флуоресценцию из-за наличия фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) внутри молекулы от ионофорного фрагмента в ядро красителя. Однако при связывании с ионами металлов Zn²⁺ и Cd²⁺ картина процесса резко меняется - наблюдается рост интенсивности испускания. По-видимому, благодаря комплексообразованию ФПЭ блокируется. При этом флуоресцентные свойства молекул сохраняются и в ультратонких плёнках Ленгмюра-Блоджетт, что связано с участием катиона металла в формировании структуры монослоя Ленгмюра. Для изучения предорганизационной роли ионов металлов из плёнок, содержащих комплексы красителя с этими ионами, с помощью EDTA Zn²⁺ и Cd²⁺ были удалены. Спектральные измерения показали, что в обоих случаях это приводит к смещению максимумов флуоресценции и поглощения в область, характерную для свободного красителя. При этом в плёнках, сформированных в присутствии катионов Zn²⁺, сохраняется высокая интенсивность флуоресценции. Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод об участии ионов металлов в формировании особой упаковки молекул BODIPY, обладающей новыми фотофизическими характеристиками. Результаты данного исследования могут быть использованы при разработке нанодатчиков, работающих по принципу «выключено-включено».



B2P

наблюдается рост интенсивности испускания. По-видимому, благодаря комплексообразованию ФПЭ блокируется. При этом флуоресцентные свойства молекул сохраняются и в ультратонких плёнках Ленгмюра-Блоджетт, что связано с участием катиона металла в формировании структуры монослоя Ленгмюра. Для изучения предорганизационной роли ионов металлов из плёнок, содержащих комплексы красителя с этими ионами, с помощью EDTA Zn²⁺ и Cd²⁺ были удалены. Спектральные измерения показали, что в обоих случаях это приводит к смещению максимумов флуоресценции и поглощения в область, характерную для свободного красителя. При этом в плёнках, сформированных в присутствии катионов Zn²⁺, сохраняется высокая интенсивность флуоресценции. Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод об участии ионов металлов в формировании особой упаковки молекул BODIPY, обладающей новыми фотофизическими характеристиками. Результаты данного исследования могут быть использованы при разработке нанодатчиков, работающих по принципу «выключено-включено».

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73-20236)

ВЕЗИКУЛЯРНЫЕ ТЕМПЛАТЫ НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ КАПСУЛ*

Попова О.О., Демина Л.И., Ермакова Е.В., Арсланов В.В.

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

В настоящее время создание новых интеллектуальных наноносителей на основе нетоксичных биосовместимых полимеров, способных к эффективной инкапсуляции материалов различной природы и их управляемому высвобождению, относится к одной из наиболее актуальных проблем супрамолекулярной, коллоидной химии и нанотехнологии.

Цель работы состояла в развитии подходов к дизайну и сборке «мягких» везикулярных структур (темплат) на основе неионогенных ПАВ, допированных реакционноспособными олигомерами, для получения нанокапсул с управляемой полимерной оболочкой и функциональным ядром.

Рассмотрена возможность использования полиоксометаллатов в качестве отвердителей эпоксидных смол. Обнаружено, что гетерополианионы фосфорновольфрамовой кислоты способны инициировать реакции катионной полимеризации эпоксисоединений без применения внешнего воздействия (нагревания или УФ-облучения). Это позволяет создавать на их основе 2D гибридные органические-неорганические сетки повышенной жесткости и оболочки нанокапсул с регулируемой проницаемостью.

Осуществлена самосборка ниосом на основе эфиров сорбитана, содержащих эпоксидный олигомер в оболочке и отвердитель (олигоамин или полиоксометаллат) в водном ядре. Методом динамического светорассеяния показано, что ниосомальные дисперсии имеют тримодальное распределение частиц по размерам. Постоянные в течение длительного времени размеры частиц и их процентное соотношение в дисперсии свидетельствуют об агрегативной устойчивости синтезированных наносистем. На примере Родамина Б с помощью флуоресцентной микроскопии показано, что гидрофильные материалы различного назначения могут быть инкапсулированы в водном компартменте везикул.

**Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение №075-15-2020-782)*

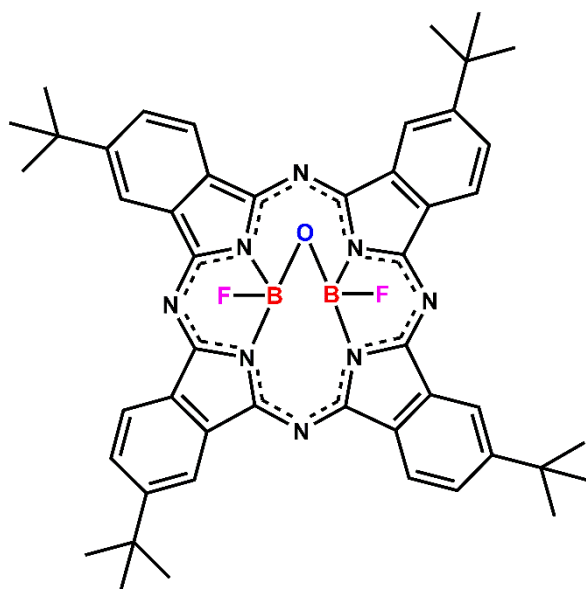
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОДИБОРНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРА-ТРЕТ- БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА

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

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет

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

Координационная химия порфиринов и других тетрапиррольных макроциклов охватывает большинство элементов периодической таблицы, которые образуют комплексы с координационным узлом MN_4 . В отличие от всех остальных элементов атом бора вследствие малого ионного радиуса и склонности к тетраэдрической координации не может образовывать связи со всеми четырьмя пиррольными атомами азота порфиринового макроцикла и для него характерно образование оксодиборных комплексов [1]. В их составе каждый из двух атомов бора, соединенных оксостомиком, образует связи с двумя соседними пиррольными атомами азота и с атомом фтора (либо другим анионным лигандом). Такие комплексы с координационным узлом $(N_2B(F))_2O$ могут существовать в виде изомеров с устойчивой цисоидной и трансоидной конформацией. О получении таких оксодиборных комплексов для тетра-трет-бутилфталоцианина сообщалось в статье Бразерс [2].



В настоящем докладе представлены и обсуждаются результаты исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств этого комплекса и его кислотно-основных свойств

Работы выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 20-53-26004.

Литература:

[1] Penelope J. Brothers *J. Chem. Commun.* – 2008. – P. 2090 – 2102.

[2] Penelope J. Brothers, Aaron Chin Yit Tay, Benjamin J. Frogley, David C., *J. Chem. Commun.* – 2018. – P. 1-6.

ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗО-15-КРАУН-5 ЭФИРОМ

Скребцов М.И., Бездомников А.А., Демина Л.И., Григорьев М.С., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория новых физико-химических проблем
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: marcskrebtsov@yandex.ru*

Краун-эфиры – давно известные соединения, которые способны проявлять уникальные свойства во многих областях их применения. В частности, ряд краун-эфиров являются перспективными экстрагентами в процессах разделения близких по свойствам веществ, например, щелочных и щелочно-земельных металлов, а также для разделения их изотопов.

Нами была изучена экстракция и комплексообразование салицилатов щелочных металлов с бензо-15-краун-5 эфиром. Удалось выделить из экстракционных систем литиевые, натриевые и калиевые комплексы с краун-эфиром, которые значительно отличаются друг от друга. Полученные комплексные соединения были изучены и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и РСА.

Полученные результаты экстракционных экспериментов показали, что ряд селективности бензо-15-краун-5 эфира относительно салицилатов щелочных металлов $K > Na \gg Li$. Однако в определенных условиях ряд селективности резко меняется на $Li, K \gg Na$, что позволяет проводить очистку натрия от лития и калия и наоборот. Помимо этого, наблюдается образование смешанного комплекса лития-калия с бензо-15-краун-5, чего ранее не было описано.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ С ЧЕЛОВЕЧЕСКИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Спицына А.С.^{1,2}, Санникова Н.Э.¹, Дементьев С.А.², Жданова К.А.³, Брагина Н.А.³, Федин М.В.¹, Крумкачева О.А.^{1,*}

¹ *Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск,*

² *Новосибирский Государственный Университет*

³ *МИРЭА - Российский технологический университет, Москва*

**Email: olesya@tomo.nsc.ru*

Изучение закономерностей связывания фотосенсибилизаторов (ФС) с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) является важным этапом разработки новых лекарственных и диагностических препаратов для фотомедицины. Важно, что свойства, значимые для фотодинамической терапии рака (оптический спектр, квантовые выходы триплетной молекулы и генерации синглетного кислорода), для комплексов с альбумином существенно зависят от локализации ФС в белке.

В данной работе проведено исследование методом импульсного ЭПР комплексов новых перспективных ФС на основе катионных порфиринов, содержащих терминальные пиридиновые группировки на алкильных спейсерах (С2Ру, С3Ру С5Ру), с человеческим сывороточным альбумином. Показано, что исследованные порфирины имеют несколько сайтов связывания в альбумине: сайт в субдомене IV, сайт Sudlow I и сайт Sudlow II. Для С3Ру и С5Ру и их комплексов с Zn доминирующий сайт связывания с альбумином расположен в субдомене IV. Для порфирина С2Ру с наиболее короткой длиной алкильного спейсера наблюдается увеличение локализации в сайтах Sudlow I и Sudlow II.

Методом ЭПР и спиновых ловушек исследована эффективность генерации синглетного кислорода катионными порфиринами и их комплексами с альбумином. Эффективность генерации синглетного кислорода в буфере без ЧСА для всех исследуемых фотоагентов значительно ниже, чем для (5,10,15,20-тетракис(N-метил-4-пиридил))порфирина (ТМРуР4) вследствие образования агрегатов. В комплексе с ЧСА синглетный кислород, образующийся при фотолизе С3Ру и С5Ру в субдомене IV, расходуется на окисление белка и не регистрируется методом ЭПР. Исключением из этой тенденции является С2Ру порфирин, для которого показано увеличение эффективности генерации синглетного кислорода при образовании комплекса с альбумином. Таким образом, показано, что, варьируя длину алкильного спейсера в катионных порфиринах, можно влиять на место расположения порфирина в белке и его функциональные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10239).

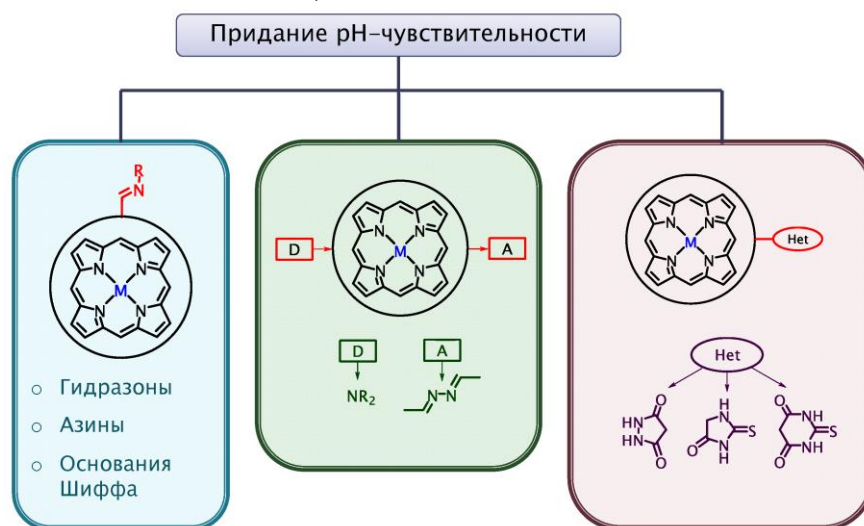
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПТОХИМИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ

Шкирдова А.О., Тюрин В.С., Замилацков И.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119071, Москва, Ленинский просп., 31-4.
E-mail: shkirdova95@mail.ru*

Перспективным методом диагностики являются измерения рН и концентрации кислорода в клетках и тканях организма, которые выполняются с помощью оптических сенсоров на основе индикаторных красителей. Имеющиеся сенсоры позволяют измерять только один параметр. Для одновременного измерения нескольких параметров необходимо создание мультипараметрических сенсорных красителей. В данной работе была поставлена цель получить такие красители на основе функционализированных металлопорфиринов.

В ходе исследования были разработаны методы синтеза ряда функционализированных порфиринов: гидразоны *мезо*-формилзамещенных октаэтилпорфирина и копропорфирина I; азиновые производные, в которых азиновый линкер связывает порфирин с другими ароматическими хромофорами, включая хлорины; «push-pull»-замещенные порфирины; конъюгаты октаэтилпорфирина с азот- и серосодержащими гетероциклами (тиогидантоином, тиобарбитуровой кислотой, пирролидин-3,5-дионом).



Фотофизические исследования веществ обосновали возможности их использования в качестве компонентов сенсоров. Полученные производные порфиринов представляют интерес не только в качестве сенсорных красителей, но и потенциальных фотосенсибилизаторов и биологически активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-23-00903

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНЫХ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ В РАСТВОРЕ

Сафонова Е.А.¹, Райтман О.А.^{1,2}

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

²ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4.

Экологический мониторинг является одной из наиболее актуальных проблем современного общества. Большой интерес в этой области наблюдается к разработке хемосенсорных устройств. В этом направлении активно ведется создание и изучение супрамолекулярных фоточувствительных систем, для которых синтезируются фоточувствительные лиганды, способные в присутствии катионов металлов или органических молекул образовывать супрамолекулярные ансамбли. Одним из перспективных классов таких лигандов являются спиросоединения, обладающие высокой термической стабильностью, узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах и самоорганизованных монослоях. Под действием УФ-света фотохромы способны образовывать окрашенные структуры, обратная перегруппировка в которых возможна при темновой релаксации или под действием видимого света. Из литературных источников известно, что некоторые спиросоединения способны формировать комплексы с рядом катионов, что сопровождается разрывом связи С-О пиранового кольца и ростом полосы поглощения в видимой области спектра. В настоящей работе изучены фотохромные, физико-химические и фотофизические свойства дифильного спиронафтоксазина 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO-16). Обнаружено, что данное соединение вступает в реакцию комплексообразования с катионами некоторых металлов. Продемонстрирована селективность взаимодействия и высокая чувствительность отклика SNO-16 на присутствие ионов меди (II), ртути, алюминия и железа (III). Показана возможность управления комплексообразованием спиронафтоксазинов с помощью таких внешних воздействий как световые импульсы, изменение рН среды, полярности растворителя и т.п.

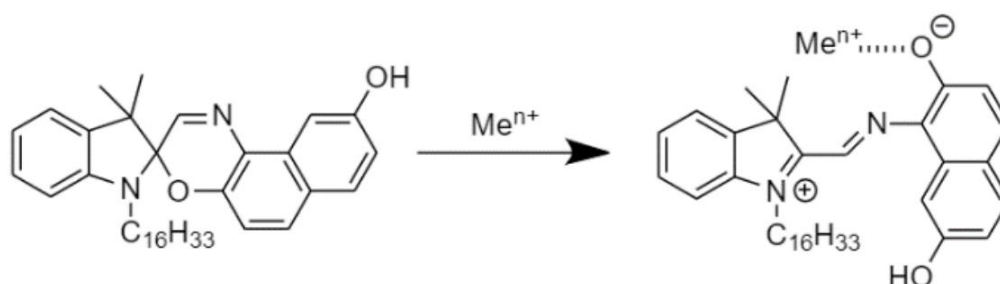


Рисунок 1. Реакция комплексообразования SNO-16 с катионами металлов

КОМПЛЕКСЫ ОЛИГОПИРРОЛОВ В МОНОМЕРНОМ И АГРЕГИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ СОЛЬВАТНОГО ОКРУЖЕНИЯ

Марфин Ю. С.*, Бобров А.В., Ксенофонтова К.В., Меркушев Д.А.,
Телегин Ф.Ю., Молчанов Е.Е., Усольцев С.Д.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Российская Федерация, Иваново, пр. Шереметевский, д.7*

*E-mail: ymarfin@gmail.com

Флуоресцентные молекулярные сенсоры — молекулы, люминесцентные характеристики которых чувствительны к определенным параметрам микроокружения. Борфторидные комплексы дипирринов (boron dipyrins, BODIPY), в дополнение к перечисленным характеристикам, легко поддаются структурной модификации периферии лиганда, что обуславливает возможность тонкой настройки характеристик соединений для решения конкретных практических задач.

BODIPY и молекулярные сенсоры на их основе при наличии соответствующих структурных мотивов способны выступать в качестве люминесцентных сенсоров за счет управляемой реализации процессов передачи электронов и заряда как внутри одной молекулы, так и через пространство. Актуальной тенденцией в химии дипирринов на данный момент является регулирование равновесия мономер-ассоциат/агрегат, приводящее к обратимым изменениям в качественных и количественных параметрах спектральных характеристик соединений для их тонкой настройки или для контроля организационных параметров внутри материала. Ведутся работы по улучшению эксплуатационных свойств соединений за счет получения на их основе конъюгатов, расширения спектра применения тонких пленок и твердотельных материалов. На основе данных соединений получены координационные полимеры, супрамолекулярные системы различной природы, а также наноразмерные частицы.

В докладе представлены результаты работы лаборатории люминесцентных молекулярных устройств в области флуоресцентной молекулярной сенсорики. Обсуждаются результаты исследований бор-фторидных комплексов дипиррина (BODIPY), а именно — их фотофизических характеристик в идеальных растворах различных растворителей и сенсорных откликов в спектральных характеристиках, агрегационных процессов в смесях растворителей и на поверхностях разделов фаз, характеристик соединений в конъюгатах с другими флуорофорами и биомолекулами, в частности с применением хемоинформационного подхода

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (Проекта МД-2300.2022.1.3).

рН СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ОТРИЦАТЕЛЬНОГО СПИРОПИРАНА

Спицын Н.Ю.¹, Любимов А.В.², Зайченко Н.Л.², Райтман О.А.^{1,3}

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

²*ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*

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

Большинство известных органических фотохромов обладают положительной (прямой) фотореакцией, то есть под действием УФ света обратимо переходят в окрашенную форму, что сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в видимой области. Меньше внимания уделяется системам с отрицательным (обратным) фотохромизмом, заключающемся в исчезновении окраски под действием видимого света и ее восстановлении в темноте. Материалы на основе обратных фотохромов могут использоваться для создания оптически активных регистрирующих сред, систем снижения заметности, маскировочных покрытий, оптически регулируемых хемосенсорных систем и т.д. Однако, в связи с определенными трудностями, возникающими при синтезе таких систем, их количество невелико, а свойства до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования фотохромных свойств 3',3'-диметил-1'-октадецилспиро[хромен-2,2'-индолин]-8-карбоновой кислоты (SP3) в различных органических растворителях. Показано, что в основном состоянии (в темноте) система в ацетонитриле находится в окрашенной форме с максимумом поглощения в области 575 нм. Выявлено, что SP3 обладает отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения мероцианиновой формы молекулы при увеличении полярности растворителя. Облучение видимым светом не приводит к обесцвечиванию раствора, что, по-видимому, может быть связано со стабилизацией цвитерионной формы внутримолекулярными водородными связями. Установлено, что смещение рН раствора в щелочную область приводит к обратимому закрытию цикла и обесцвечиванию спиросоединения. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические свойства SP3. Показано, что фотохром обладает интенсивной люминесценцией в области 602 нм, а стоксов сдвиг составляет 27 нм. Квантовый выход флуоресценции составляет 19%. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов рН-метрических устройств и флуорофорных систем.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Berezin D.B., 8, 56
 Спицын Н.Ю., 68
 Demidov V.I., 56
 Fedin M.V., 13
 Krumkacheva O.A., 13
 Kukushkina N.V., 8, 56
 Kustov A.V., 8, 34, 46, 56
 Morshnev P.K., 8
 Nazarenko O.A., 56
 Sannikova N.E., 13
 Shukhto O.V., 8
 Zenkevich E.I., 18
 Zhidomarov N.Yu., 56
 Zorin V.P., 8
 Zorina T.E., 8
 Акасов Р.А., 43
 Александрова А.В., 6, 25, 59
 Алентьев А.Ю., 50
 Андреев В.Н., 16
 Аракчеев А.В., 26
 Аржанов А.И., 50
 Арсланов В.В., 48, 55, 60
 Асламазова Т.Р., 19
 Бакиров А.В., 25
 Бардышев И.И., 19
 Барышев Н.Н., 73
 Батов Д.В., 22
 Баулин В.Е., 27
 Баулин Д.В., 27
 Бездомников А.А., 27, 45, 49, 62
 Белусь С.К., 44
 Белых Д.В., 22, 46
 Березин Д.Б., 22, 34, 46
 Бессмертных-Лемен А.Г., 47, 48
 Блохина Л.И., 44
 Бобров А.В., 67
 Бортневская Ю.С., 42
 Брагина Н.А., 7, 17, 37, 42, 63
 Бунин Д.А., 43
 Волкова Ю.А., 59
 Волошин Я.З., 10, 57
 Вяльба Ф.Ю., 7
 Глушко В.Н., 44
 Горбунова Ю.Г., 43, 53, 54
 Григорьев М.С., 40, 52, 62
 Дегтярева В.А., 28
 Дементьев С.А., 63
 Демина Л.И., 27, 45, 60, 62
 Дрондель Э.А., 46
 Дудкин С.В., 10
 Ежов А.В., 7
 Ельцов И.В., 14
 Ермакова Е.В., 47, 48, 55, 60
 Жданов А.П., 43
 Жданова К.А., 7, 17, 37, 42, 63
 Жилов В.И., 40, 49, 52
 Зайцев М.В., 35
 Зайченко Н.Л., 28, 68
 Замилацков И.А., 65
 Зелинский Г.Е., 57
 Зенькевич Э.И., 29, 30
 Золоткова С.М., 22
 Ибрагимова А.А., 31
 Иванцова А.В., 7
 Калаев И.Н., 50
 Карпеченко Н.Ю., 7
 Карпова Е.А., 15
 Качан С.М., 29
 Кирилэ Т.Ю., 51
 Ключев А.Л., 3, 16
 Князева М.А., 32
 Коверга Н.А., 32
 Ковкова У. П., 33
 Козина Н.Д., 51
 Койфман О.И., 12
 Коновалова Н.В., 11, 31
 Коптяев А.И., 24
 Королева Е.О., 47
 Костикова Г.В., 27, 40, 49, 52
 Котенев В.А., 19
 Кройтор А.П., 53, 54
 Крумкачева О.А., 37, 63
 Крылов Д.И., 55
 Ксенофонтова К.В., 67
 Кузьмина Л.Г., 45
 Кукушкина Н.В., 34, 46

Кустов А.В., 22, 34, 46
Куцыбала Д.С., 26
Лазовский Д.А., 35
Лимарев И.П., 57
Любимов А.В., 28, 68
Магарян К.А., 32, 50
Макшанова А.О., 58
Мартынов А.Г., 26, 43, 53, 54
Марфин Ю. С., 67
Масталиева В.А., 31
Матюшенкова В.М., 59
Меркушев Д.А., 67
Молчанов Е.Е., 67
Монич С.В., 43
Моршнева Ф.К., 34, 46
Мякишева Т.В., 16
Наумов А.В., 50
Неплож В.В., 31
Низовцев А.С., 23
Никитин И.А., 35, 61
Онучин Д.В., 15
Папонов Б.В., 36, 64
Пахомов Г.Л., 12
Писаревская Е.Ю., 16
Попков А.Д., 61
Попова О.О., 60
Райтман О.А., 3, 9, 28, 36, 38, 58, 64,
66, 68, 73
Рацевская Р.О., 36
Ретивов В.М., 44
Рогачева Ю.И., 27
Савельева И.О., 17
Савостьянов А.О., 32
Садовская Н.Ю., 44
Санникова Н.Э., 37, 63
Сафонова Е.А., 43, 66
Сачков Ю.И., 24
Селектор С.Л., 6, 25, 26, 59
Селивантьев Ю.М., 38
Скворцов И.А., 33, 35, 39, 61
Скребцов М.И., 27, 62
Смирнова А.В., 51
Солдатов М.А., 15
Сорокин А.Б., 53, 54
Спицына А.С., 63
Старкова М.О., 33
Старцева О.М., 22
Степанов М.А., 29
Стужин П. А., 39
Стужин П.А., 33, 35, 61
Ступак А.П., 30
Тарасевич А.О., 50
Телегин Ф.Ю., 67
Теньковцев А.В., 51
Терентьева Д.А., 15
Травкин В.В., 24
Тюрин В.С., 65
Тюрин Д.Н., 19
Усольцев С.Д., 58, 67
Фазлыева А. М., 39
Федин М.В., 37, 63
Филиппов А.П., 51
Хлудеев И.И., 34, 46
Хлынова Т.А., 37
Цивадзе А.Ю., 27, 43, 45, 49, 53, 54,
62
Цивковский Н.С., 64
Чернышева А.И., 15
Чуфарин А.Е., 35
Шаров В.Э., 40, 52
Шепелева И.И., 47
Ширяев Н.А., 42
Шкирдова А.О., 65
Шокуров А.В., 28, 59
Шухто О.В., 22
Щегловитова О.Н., 17
Щербина М.А., 25

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	5
Устные доклады.....	21
Стендовые доклады.....	41
Алфавитный указатель.....	69

IX Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 19–23 сентября 2022 г., Туапсе., 73с.

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

Подписано в печать 09.09.2022г.

Формат 60x84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 90 экз.

Заказ № 75

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.