

Российская Академия Наук  
Российский Фонд Фундаментальных Исследований  
Федеральное Агентство Научных Организаций  
Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Физической Химии И Электрохимии Имени А. Н. Фрумкина  
Российской Академии Наук  
Секция «Физическая Химия Нано- И Супрамолекулярных Систем»  
Научного Совета По Физической Химии Ран  
Кубанский Государственный Университет  
Российское Химическое Общество Им. Д.И. Менделеева



***VII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященная 150-летию основания Российского химического общества им. Д.И. Менделеева***

***Международная молодежная школа «Макроциклические соединения на поверхности раздела-2018»***

***10 сентября – 14 сентября 2018 г.***

**ТУАПСЕ**

ISBN 978-5-4465-2041-1

УДК 544

ББК 24.5

C28

Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов : сб. тезисов. Под ред. Райтмана О.А., Селектор С.Л., Хасбиуллина Р.Р.– Москва: ИФХЭ РАН, 2018. – Вып. VII. – 153 с.

Сборник тезисов подготовлен по материалам, представленным участниками VII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященной 150-летию основания Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Содержание сборника отражает тематику докладов участников, представленных на различных секциях конференции, и охватывает широкий круг фундаментальных и прикладных проблем, связанных с дизайном и синтезом макрогетероциклических соединений, методами изучения свойств краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, а также методами их супрамолекулярной сборки. Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, физической химии и химии молекул и супрамолекулярных систем.

**Рецензионная комиссия**

д.х.н., доц. Селектор С.Л.  
чл.-корр. РАН Горбунова Ю.Г.  
д.х.н., проф. Арсланов В.В.  
д.х.н., проф. РАН Калинина М.А.  
к.х.н. Райтман О.А.  
к.х.н. Шокуров А.В.  
д.х.н., доц. Щербина А.А.  
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р.

**Ответственный редактор:**

к.х.н. Райтман О.А.

**Редакционная комиссия:**

к.х.н. Райтман О.А., д.х.н., доц. Селектор С.Л., к.х.н. Хасбиуллин Р.Р.

**Конференция и Школа проведены при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 18-03-20070\_г. и № 18-33-10022\_мол-г**

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2018

ISBN 978-5-4465-2041-1



9 785446 520411 >

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**  
**VII Международной конференции по физической химии краун-**  
**соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященной 150-летию**  
**основания Российского химического общества им. Д.И. Менделеева**

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

академик РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель  
член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя  
профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя  
д.х.н. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь  
академик РАН М.В. Алфимов (ЦФ РАН, Москва)  
член-корр. РАН И.С. Антипин (КГУ, Казань)  
академик РАН И.П. Белецкая (МГУ, Москва)  
член-корр. РАН С.П. Громов (ЦФ РАН, Москва)  
профессор РАН С.З. Вацадзе (МГУ, Москва)  
prof. Guillard R. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)  
Dr. Denat F. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)  
академик РАН Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН, Москва)  
академик НАНУ Г.Л. Камалов (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)  
член-корр. РАН О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново)  
академик РАН А. И. Коновалов (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)  
д.х.н., профессор А.Г. Мажуга (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)  
академик РАН В.И. Минкин (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)  
д.х.н., профессор А.Ф. Миронов (МИТХТ, Москва)  
академик РАН И. И. Моисеев (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва)  
академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва)  
академик РАН О.Г. Синяшин (ИОФХ РАН, Казань)  
член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

**Программный комитет**

член-корр. 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), член-корр. РАН О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново), академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва), к.х.н. О.А. Райтман (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н., профессор П.А. Стужин (ИГХТУ, Иваново), член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск), д.х.н., профессор О.А. Фёдорова (ИНЭОС РАН)

**Рабочая группа оргкомитета**

к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель	к.х.н. Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Колоколов Ф.А. (КубГУ, Краснодар)	Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Соколов М.Е. (КубГУ, Краснодар)	Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Кудинова Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)
д.х.н. Щербина А.А. (РХТУ, Москва)	Шепелева И.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва)	Коряко Н.Е. (ИФХЭ РАН)

# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**



## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Цивадзе А.Ю.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп.4*

В последние годы становится все более очевидным, что для разработки ин-новационных технологий на основе новых классов соединений необходимо выявлять особенности их супрамолекулярной организации, от которых зависят практически важные электрофизические, оптические и сенсорные свойства. Супрамолекулярные системы на основе металлокомплексов с макроциклическими лигандами обладают уникальными физикохимическими свойствами, которые позволяют разрабатывать разнообразные уникальные материалы для молекулярной электроники, альтернативной энергетики, технологии разделения близких по свойствам веществ, медицины. Для создания инновационных технологий на основе указанных соединений необходимо выявлять закономерности их супрамолекулярной организации в зависимости от различных факторов, определяющих практически важные свойства.

На основе синтезированных новых классов макроциклических соединений разработаны:

- электролюминесцирующие материалы и органические светодиоды на их основе;
- фоторефрактивные материалы;
- электрокатализаторы и топливные элементы на их основе;
- экстракционные и сорбционные технологии для переработки радиоактивных отходов производства изотопов;
- преобразователи солнечной энергии.

Рассмотрены инновационные проблемы на пути реализации результатов фундаментальных исследований.

# ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия*

В докладе приводится обзор современных данных по направленному синтезу, фотофизическим свойствам и возможностям применения тетрапиррольных соединений и гибридных материалов на их основе с целью получения фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии, противораковых препаратов, новых типов материалов для преобразования энергии. Особое внимание будет уделено методам постсинтетической модификации макроциклов и настраивания их свойств с помощью внешних факторов.

В докладе будут использованы как данные, полученные в научной группе автора доклада, так и материалы, представленные в июле 2018 года на международной конференции по химии порфиринов и фталоцианинов в Мюнхене (ICPP-10).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-01373-П.*

# ТЕМПЛАТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.В.Арсланов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,  
Москва  
[pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

В последние годы неуклонно растет активность исследований по разработке методов создания тонких гибридных наноструктур, содержащих органические и неорганические компоненты на твердых поверхностях. Металл-органические каркасы (MOF), многослойные организованные ансамбли с ультратонкими двумерными наноматериалами (в первую очередь, графен и его производные), иммобилизованные на подложках, привлекают большое внимание благодаря их уникальной структуре и перспективам использования в пленочных наноматериалах в качестве адсорбентов, сенсоров, катализаторов, устройств хранения энергии и так далее.

Для достижения высокой адгезии и стабильности наноструктурированных покрытий с воспроизводимой организацией на больших масштабах, структура и химия растущих пленок должны быть согласованы со структурой подложки. Наиболее развитым подходом к решению этой проблемы является использование темплатных слоев, связывающих гибридную пленку с поверхностью. Самоорганизованные монослои (SAM), формируемые на твердых поверхностях в виде упорядоченных органических молекулярных ансамблей, широко используются в качестве темплат, обеспечивающих рост и организацию разнообразных органических и органических/неорганических пленок. Хотя стратегия на основе SAM остается наиболее удобным и распространенным инструментом для консолидации таких пленок и твердых субстратов, использование этих темплат ограничено узким кругом подложек (благородные металлы для тиолов) и термической нестабильностью. В настоящей работе предложена новая стратегия, предусматривающая формирование бислойного темплата для сборки различных органических или гибридных пленок, в том числе, поверхностных металл-органических каркасов, на твердых подложках. Эта стратегия включает одношаговую сборку бислоя на поверхности жидкости из организованного монослоя органического соединения и адсорбционного слоя оксида графена. После переноса бислоя на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт он используется в качестве иницилирующей поверхности для сборки тонкопленочных архитектур различного назначения.

Благодаря особенностям оксида графена, бислой прочно закрепляется на твердой подложке, что препятствует его десорбции при наращивании пленки методами Ленгмюра-Блоджетт или послойной сборки. Одним из важнейших достоинств предлагаемой стратегии является возможность создавать темплаты на твердых подложках любой природы без использования самоорганизованных монослоев.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512.*



# ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В 3D И 2D СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ<sup>1</sup>

С.Л. Селектор, А.В. Шокуров

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

Доклад посвящён аналитическому обзору современных представлений о природе таутомерных (редокс-изомерных) превращений в трёхмерных (растворы, кристаллы) и двумерных (монослои и ультратонкие плёнки) системах и о движущих силах, вызывающих и контролирующих такие превращения.

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, склонной к редокс-изомеризации, может стать фактором, индуцирующим процесс внутримолекулярного переноса электрона. В свете этого задача поиска новых управляющих сигналов приобретает не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Для 3D систем редокс изомерия под действием внешнего давления описана в литературе для нескольких комплексных соединений. В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое, что позволяет отнести эти процессы к механохимическим превращениям. Кроме того, наши исследования показали, что к факторам, контролирующим таутомерные превращения в бис-фталоцианинатах лантанидов, относятся и микроокружение (состав среды), и ориентация дискотических молекул монослое, и степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце, а также величина рН и температура субфазы.

В докладе приведены результаты исследования редокс-переходов в растворах, монослоях и плёнках бис-фталоцианинатов лантанидов с переменной валентностью – церия, европия и иттербия с различными заместителями. Исследования проводились с помощью целого ряда современных физико-химических методов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант 16-29-05284

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ В ХИМИИ ФТАЛОЦИАНИНОВ<sup>1</sup>

А.В. Лобанов

*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: avlobanov@mail.ru*

Комплексы фталоцианинов (Pc) с  $d^0$ - и  $d^{10}$ -элементами II, III и IV групп обладают редкими долгоживущими (0.1-1 мс) триплетными возбужденными состояниями и поглощением в области прозрачности биотканей. Молекулярным дизайном макрогетероцикла Pc возможно достичь лишь длинноволнового сдвига полосы поглощения, тогда как различные виды молекулярной агрегации Pc существенно влияют *на тип* их фотохимической активности: фотосенсибилизирующей (перенос энергии), фотокаталитической (перенос электрона) или люминесцентной. Управлять агрегацией Pc возможно путем включения их в различные супрамолекулярные и нанодисперсные системы.

Показано, что методами супрамолекулярной и нанохимии возможно получение разнообразных типов фотоактивных систем Pc с принципиально разными селективными свойствами, из которых представляют наибольший интерес: (1) системы, содержащие мономолекулярные Pc; (2) системы, содержащие H-агрегаты Pc; (3) системы, содержащие J-агрегаты Pc; (4) системы, содержащие мономолекулярные Pc, в которых функциональные группы носителя служат тушителями возбужденных триплетных состояний; (5) системы, содержащие мономолекулярные Pc, в которых координационные взаимодействия между группами носителя и электронной системой Pc приводят к понижению энергии электронного перехода  $S_0-T_1$  до значений менее 1 эВ.

Установленные отличия в фотохимических свойствах таких систем: для (1) и (3) – высокий выход триплетных состояний, триплет-триплетный перенос энергии на кислород (генерация синглетного кислорода), флуоресценция; для (2) – активность в фотопереносе электрона на кислород (образование супероксиданион-радикала) или на биогенные молекулы-акцепторы, триплет-триплетная аннигиляция; отсутствие флуоресценции; для (4) и (5) – наличие флуоресценции в отсутствие фотохимической активности.

Приведены примеры использования молекулярных агрегатов Pc в фотокатализе, фотодинамических процессах, моделировании фотобиологических реакций, флуоресцентной и оптической диагностике.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-04-01009, № 18-03-00539).

# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.В. Коновалова

*ФГБОУ ВО Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86*

Преобразование солнечной энергии в природных фотосинтетических системах осуществляется ансамблями молекул хлорофилла и включает поглощение света светособирающими антеннами и последующие процессы переноса энергии и электрона между пигментами, донорами и акцепторами в фотосинтетических реакционных центрах. Принципы природного фотосинтеза легли в основу создания солнечных элементов, сенсibilизированных органическими красителями (ячеек Грэтцеля) [1], в которых роль эффективно поглощающих свет пигментов играют окисленные аналоги хлорофиллов – порфирины. Под действием света молекулы красителя, адсорбированные на мезопористом полупроводниковом рабочем электроде (обычно оксид титана, олова или индия), переходят в возбужденное синглетное состояние, что создает благоприятные условия для передачи электрона с красителя на полупроводник и далее через внешний электрический контур к платиновому электроду. Окисленный краситель регенерируется за счет восстановления редокс-парой в электролите (обычно пара  $I^-/I_3^-$ ), после чего диффузия окисленной частицы  $I_3^-$  к поверхности катода замыкает контур.

Перспективность порфиринов и их производных для использования в качестве фотосенсibilизаторов солнечных элементов обусловлена их жёсткой плоской тетрапиррольной структурой, высокой интенсивностью поглощения энергии в ближней УФ и видимой области, возможностью тонкой настройки оптических, фотофизических и электрохимических свойств путем введения различных заместителей в  $\beta$ - и *мезо*-положения порфиринового макроцикла [2].

В докладе будут рассмотрены принципы молекулярного дизайна фотосенсibilизаторов на основе порфиринов, нацеленные на расширение спектральной области сенсibilизации, подавление агрегации и повышение эффективности преобразования энергии. Для достижения этих целей наиболее перспективными подходами являются конъюгация порфиринов с другими хромофорами, имеющими расширенную  $\pi$ -электронную систему, получение конденсированных, димерных и тримерных порфиринов, а также введение донорного и акцепторного хромофоров в противоположные *мезо*-положения порфиринового макроцикла.

1. O'Regan B., Grätzel M. Nature. – 1991. – Vol. 353. – P. 737–740
2. Li L., Diao E.W. Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 1. – P. 291–304

# ENERGY STORAGE IN MOLECULAR SYSTEMS

G. Jonusauskas

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, UMR CNRS 5798,  
Bordeaux University, 351 cours de la Libération, 33405 Talence France;  
E-mail: gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr*

The efficient use of energy following light absorption is of extreme importance in natural photosynthetic assemblies as well as in artificial systems. Small supramolecular systems have been used successfully to absorb light energy and transfer it to a specific site, while reversible energy transfer processes in polypyridine complexes with transition metals have been reported to temporarily stock energy and prolong excited-state lifetimes.

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric Copper(I)-phenanthroline complex

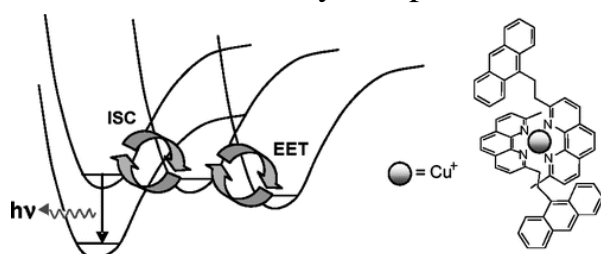


Figure 1. Equilibration between excited states in Cu(I)-phenanthroline – anthracene system.

coupled through a short spacer with an auxiliary anthracene chromophore acting as an energy reservoir [1] (Figure 1). The unprecedented increasing of luminescence lifetimes in Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracene chromophore [2] and emissive cyclometallated Iridium(III) centre connected to pyrene [3] already

used as a sensor for molecular oxygen [4] will be also presented. Not only the organic chromophores could be the emissive units in reversible energy transfer systems, but recently demonstrated spectacular modification of the CdSe quantum dot emission lifetime are also in the scope of our research [5]. Finally, our new research on the diffusion controlled excited-state equilibration of triplet energies between Ruthenium(II) tris-bipyridine complex and freely moving pyrene in molecular machines (rotaxanes) will be discussed in this report.

1. Y. Leydet et al., *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 8688.
2. G. Ragazzon et al., *Chemical Communications*, 49 (2013) 9110.
3. S. A. Denisov et al., *Inorganic Chemistry*, 53 (2014) 2677.
4. S. Medina-Rodriguez et al., *Analyst*, 141 (2016) 3090.
5. M. La Rosa et al., *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 3104.

# NON-PLANAR CONFORMATIONS AND RELAXATION OF EXCITED SINGLET AND TRIPLET STATES IN STERICALLY HINDERED PORPHYRINS AND THEIR CHEMICAL DIMERS<sup>1</sup>

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Knyukshto V.N.<sup>2</sup>, Semeikin A.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*National Technical University of Belarus, Nezavisimosti Pr. 65, Minsk 220013, Belarus; E-mail: zenkev@tut.by*

<sup>2</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Nezavisimosti Pr. 70, Minsk 220072, Belarus; E-mail: v.knyukshto@dragon.bas-net.by*

<sup>3</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Prospect Sheremetjevskii 7, Ivanovo 153000, Russia, E-mail: semeikin@isuct.ru*

One interesting hypothesis in photobiology is that fine tuning of the macrocycle conformation by the protein scaffold is a way by which nature might control the physicochemical properties of the cofactors in intact tetrapyrrole-protein complexes. Correspondingly, the structural organization of tetrapyrrole complexes *in vivo*, in which chromophore molecules are in nonplanar labile conformations, is a tool of subtle controlling enzymatic and photocatalytic properties of natural porphyrins.

Historically, based on X-ray data, it was known that in the ground  $S_0$  state mono- and di-*meso*-phenyl-substituted arylporphyrins are planar both in crystalline form and in liquid solutions. From this point of view, it was silently assumed that for these compounds the energetics and spectral-luminescent properties of  $S_1$  and  $T_1$  states have to be closely related to those for usual planar porphyrins. Nevertheless, we found for the first time that mono- and di-*meso*-phenyl substitution in octaethylporphyrin free bases and corresponding Zn complexes as well as the formation of chemical dimer  $(ZnOEP)_2Ph$  with the phenyl ring as a spacer, led to a drastic shortening of triplet lifetimes at room temperature in deaerated toluene solutions without considerable influence on spectral-kinetic parameters of the  $S_0$  and  $S_1$  states.

The analysis of photophysical and photochemical properties for a series of *meso*-phenyl-substituted octaarylporphyrins with increasing number ( $n=1\div 4$ ) of *meso*-phenyl rings has shown that  $T_1$  states are more sensitive to the non-planar deformations of the porphyrin macrocycle in comparison with  $S_1$  states of the same compounds. For the sterically hindered porphyrins, the transition into this non-planar conformation is accompanied by the essential decrease of the vertical triplet-singlet energy gap  $\Delta E_V(T_1-S_0)$  in contrast to  $\Delta E_V(T_1-S_0)$  value for the planar conformation. This report contains also some recent results showing what circumstances should be taken into account when using these compounds in various areas (excited state deactivation in multiporphyrin complexes, photoinduced electron transfer, singlet oxygen generation).

---

<sup>1</sup> *Financial support by Belarussian State Program for Scientific Research "Convergence 2020 - 3.03" is gratefully acknowledged.*

# ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПИРЕН@2 $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН: ОТКЛИК НА АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ»

В.Г. Авакян<sup>1,2</sup>, В.Б. Назаров<sup>3</sup>, М.В. Алфимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ Кристаллография и фотоника, 119421  
Москва, ул. Новаторов 7а, кор.1

<sup>2</sup>ФГАОУВО Московский физико-технический институт» (Государственный университет) 141700, Долгопрудный, Институтский пер. 9

<sup>3</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН 142432 Черноголовка,  
просп. Акад. Семенова, 1

Методом флуоресцентной спектроскопии исследована применимость комплекса пирен@2 $\beta$ -циклодекстрин (П@2 $\beta$ ЦД) качестве флуоресцентного хемосенсора на ароматические аминокислоты (ААК). Роль флуоресцентного зонда в нем играет пирен, благодаря чувствительности относительной интенсивности вибронных линий, т.е. отношения  $I_3/I_1$  ( $I_1$  линия 0-0 перехода,  $I_3$  вибронная линия  $\Delta\nu \sim 800 \text{ см}^{-1}$ ) в его спектре флуоресценции к диэлектрической природе контактирующего с ним аналита [1]. Комплекс П@2 $\beta$ ЦД легко образуется в водном растворе  $\beta$ ЦД в присутствии пирена за счёт самосборки, обладает термической стабильностью до  $\sim 50^\circ\text{C}$  и высокой чувствительностью к добавлению ароматических аминокислот (ААК), на уровне микромолярных концентраций. По спектрам впервые обнаружено, что отношения  $I_3/I_1$  выше в спектрах комплексов *D*-ААК с П@2*D*- $\beta$ ЦД по сравнению с комплексами *L*-ААК·П@2*D*- $\beta$ ЦД. Кроме того, оказалось, что чувствительность (Sens) комплекса к имплементации в его полость *D*-энантиомеров ААК выше по сравнению с Sens к *L*-энантиомерам ААК. Квантово-химические расчеты (метод RM6-DH+, *OpenMOPAC2016*) показывают, что связывание *D*-энантиомеров ААК с П@2*D*- $\beta$ ЦД характеризуется большей энергией комплексообразования,  $\Delta E_{\text{form}}$ , по сравнению с  $\Delta E_{\text{form}}$  для *L*-ААК·П@2*D*- $\beta$ ЦД. Обнаружена близкая к линейной зависимость между разностями чувствительностей,  $\Delta\text{Sens}$ , для пар *D*- и *L*-энантиомеров ААК и разностями энергий образования комплексов *D*- и *L*-энантиомеров ААК с П@2*D*- $\beta$ ЦД,  $\Delta\Delta E_{\text{form}}$  [2].

1. (а) В.Г. Авакян, В.Б. Назаров, А.В. Кошкин, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. 2015. Т.49. №2. С. 1. (б) V.G. Avakyan, V.B. Nazarov, A.V. Odinkov, M.V. Alfimov, A.V. Koshkin // J. Lumin. 2016. V. 180. P. 328-340.

2. Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части «квантово-химических расчётов» и РФФИ (Проект № 16-03-00107а) в части «фотохимические исследования».

# CHEMOGRAPHY: THE ART OF NAVIGATION IN CHEMICAL SPACE

Alexandre Varnek

*Laboratoire de Chémoinformatique, UMR 7140 CNRS,  
Université de Strasbourg, France  
4, rue B. Pascal, Strasbourg, varnek@unistra.fr*

Explosive increase of available experimental data in chemistry stimulates development of new approaches able to treat tremendously big volumes of chemical information. Chemography is one of the most perspective approaches which could be particularly useful in Big Data area. Similar to geography, any molecule or chemical reaction could be represented as an object on two-dimensional map whereas its properties could be characterized by a colour code. Such maps are efficiently used not only for the data analysis but also for prediction of new compounds possessing desirable properties. In this lecture we present various application of chemography to visualization and analysis of large chemical databases, as well as to computer-aided design of new biologically active compounds.

# ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА И ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ И АНТИБИОТИКОРЕЗИСТЕНТНЫХ МИКРОБНЫХ ИНФЕКЦИЙ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА<sup>1</sup>

Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Березин Д.Б.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>, Кудаярова Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: kustov@isuct.ru

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>3</sup> Институт химии Коми НЦ РАН

Фотодинамическая терапия и флуоресцентная диагностика, входящие в пул высокотехнологичных методов лечения, выполняются с применением фотоактивного сенсibilизатора, который активируется в присутствии кислорода воздуха под воздействием светового излучения, имеющим определенную длину волны. Благодаря переносу энергии от ФС к имеющимся молекулам кислорода в зависимости от локализации молекулы ФС образуются активные формы  $O_2$ : либо синглетный кислород  $^1O_2$ , либо супероксид анион-радикал  $^3O_2^{\bullet}$ , перекись водорода и гидроксил-радикал  $HO^{\bullet}$ . Являясь чрезвычайно реакционно-способными, они разрушают липидные и митохондриальные мембраны, лизосомы, эндоплазматический ретикулум и другие мишени, вызывая либо некротические изменения в клетке, либо запуск процессов аутофагии или апаптоза в атипичных клетках. Применение ФДТ и ФД включает в себя лечение различных видов неглубоко залегающих опухолей, антимикробную и противогрибковую терапию, а также флуоресцентную диагностику степени малигнизации различных органов и тканей. Несмотря на то, что методы ФДТ и ФД внесены в список высокотехнологичной медицинской помощи согласно Приказа Министерства здравоохранения РФ от 10 декабря 2013 г. № 916н "О перечне видов высокотехнологичной медицинской помощи", а также согласно «Программе государственных гарантий бесплатного оказания гражданам медицинской помощи на 2018 год и на плановый период 2018 и 2019 годов» в ее Федеральной части, внедрение их в клиническую практику протекает крайне медленно.

В докладе будут рассмотрены основные исторические этапы развития фотодинамической терапии, показаны механизмы химических и биологических процессов, реализующихся при проведении ФДТ, перечислены используемые в клинической практике фотосенсibilизаторы на основе макрогетероциклических соединений и средства их направленной доставки, показаны основные пути преодоления недостатков ФД и ФДТ и новые направления использования фотодинамической терапии в медицине.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-23-00204П.



# HETEROCYCLIC PHTHALOCYANINE ANALOGUES WITH CONTRACTED MACROCYCLE

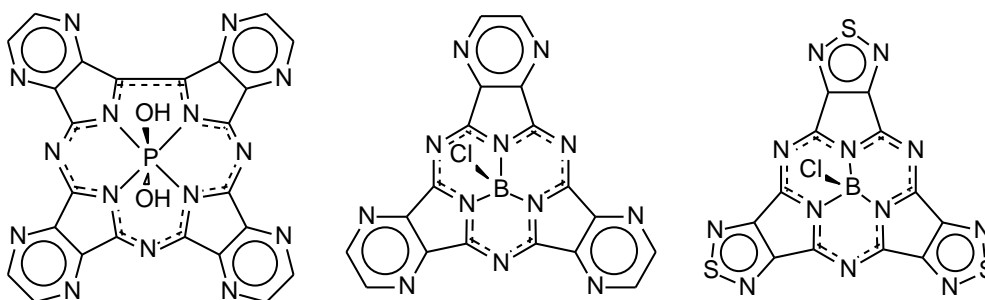
Pavel A. Stuzhin

*Ivanovo State University of Chemical Technology, RF-153000*

*Ivanovo, Russia*



Heterocyclic phthalocyanine analogues containing instead of fused benzene rings electron-deficient 1,2,5-thiadiazole or pyrazine fragments instead of have being actively studied in the last decade [1-3]. This lecture highlights further advances achieved in the last 5 years in our group. We have succeeded in preparation and characterization of the ring contacted macrocycles containing corrolazine or subporphyrzine core with fused pyrazine or 1,2,5-thiadiazole fragments.



Tetrapyrazinocorrolazines with fused pyrazine rings have being obtained as phosphorus(V) complexes [4] and their anionic and cationic water-soluble derivatives behave as efficient photosensitisers perspective for PDT. Boron(III) complexes of subporphyrzine with fused 1,2,5-thiadiazole or pyrazine rings are perspective acceptor materials for organic electronics [5-7]. These novel macrocyclic complexes have been characterized by LDI mass-spectrometry,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, optical absorption and emission spectroscopy. The structure of subporphyrzines have been studied determined by DFT B3LYB calculations and elucidated by single crystal X-ray diffraction study. The prototypes of photovoltaic devices containing 1,2,5-thiadiazole fused subporphyrzines have being designed and their parameters reveal that due to a favourable combination of low sublimation temperatures, stability and high extinction in the solar activity range, some of these compounds win competition from  $\text{C}_{60}$ , the most popular acceptor in organic photovoltaics.

**Acknowledgements.** This work was supported by Russian Science Foundation (grant №17-13-01522).

# ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА<sup>1</sup>

Райтман О.А.

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4, [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

Создание компактных организованных молекулярно-механических, информационных и сенсорных систем в настоящее время является одной из главных задач супрамолекулярной химии. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке вычислительной техники и механизмов на молекулярном уровне, химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также моделей биологических объектов, в которых осуществляются процессы распознавания и мембранного транспорта. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы). Одним из новых методов для изучения поведения супрамолекулярных систем является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время. Возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физико-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Также пристальное внимание привлекает поверхностный плазмонный резонанс в сочетании с электрохимическими измерениями. При такой комбинации открываются широкие возможности для изучения биоэлектрокаталитических свойств ферментативных электродов и создания новых оптических биосенсоров на их основе. Кроме того, одним из перспективных, но еще не достаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для изучения поведения оптически активных систем в растворах и на твердых подложках.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



# PHOTOCYCLIZATION OF MONO- AND BIS-STYRYLAZAHETEROCYCLES. A STRAIGHTFORWARD WAY TO DNA-BINDING BENZO[C]QUINOLIZINIUM DERIVATIVES<sup>1</sup>

Tseimur Aliyev<sup>1,2</sup>, Daria Berdnikova<sup>1,2</sup>, Olga Fedorova<sup>1</sup>, Elena Gulakova<sup>1</sup>, Heiko Ihmels<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova str., 119991 Moscow, Russia, E-mail: a.tima@rambler.ru

<sup>2</sup>Department Chemie-Biologie, Organische Chemie II, Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Str. 2, 57068 Siegen, Germany

Benzo[c]quinolizinium derivatives represent a pharmacologically important class of heteroaromatic compounds that is applied in clinical practice. In particular, benzo[c]quinolizinium drugs are used as pharmacological chaperons that promote folding and channel activation of the mutant CFTR protein in the treatment of mucoviscidosis.<sup>[1]</sup> In addition, DNA-binding properties of benzo[c]quinolizinium ions<sup>[2]</sup> make them promising lead structures for the development of novel anticancer chemotherapeutic agents.

Recently, we reported that regioselective C–N photocyclization of 2-styrylpyridine<sup>[3]</sup> and 2-styrylquinolines<sup>[4]</sup> lead to the efficient formation of benzo[c]quinolizinium derivatives. We assumed that such photochemical reactivity may be a general property of *ortho*-styryl-substituted *N*-hetarenes containing donor substituents in the styryl residue. The photocyclization reactions of a series of monostyryl derivatives were carried out to prove our hypothesis (Fig 1). Benzo[c]quinolizinium derivatives **2a-c** were isolated as perchlorates and fully characterized.

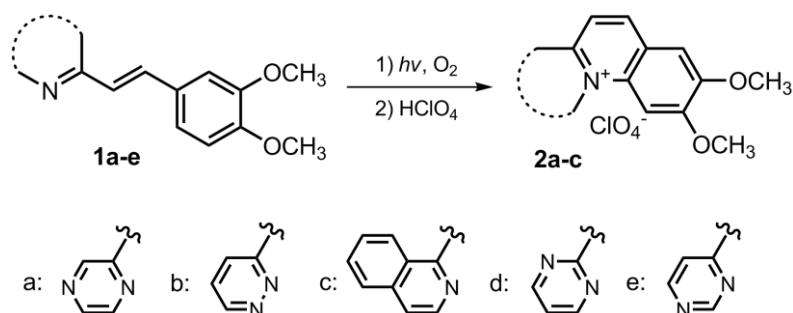


Figure 1. Photocyclization of monostyryl derivatives **1a-e**.

In case of bis-styryl derivatives **3a,b** solely the products of monocyclization **4a,b** were isolated (Fig. 2).

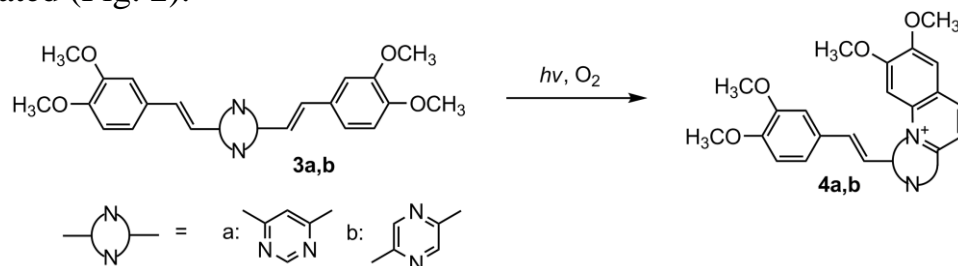


Figure 2. Photocyclization of bisstyryl derivatives **3a,b**.

Photoproducts **2a-c**, **4a,b** possess characteristic features of DNA-

intercalators, namely, planar heteroaromatic structure with a permanent positive charge.<sup>[5]</sup> To estimate the DNA-binding activity and binding modes of these compounds, their interactions with calf thymus DNA (ctDNA) were examined. In case of ligands **2a-c** intercalation was stated as a single binding mode, whereas ligands **4a,b** demonstrated mixed binding mode comprising intercalation and non-specific aggregation along DNA phosphate backbone.

Thus we demonstrated, that photocyclization of *ortho*-styryl-substituted *N*-hetarenes may be a simple route to highly DNA-affinite (aza)benzo[*c*]quinolizinium derivatives.

### References:

- [1] (a) C. Marivingt-Mounir, C. Norez et. al. *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 962. (b) C. Norez, F. Bilan, et. al. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2008**, 325, 89.
- [2] (a) H. Ihmels, K. Faulhaber et. al. *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 1107. (b) K. Benner, H. Ihmels et. al. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 1725.
- [3] D. V. Berdnikova, T. M. Aliyeu et. al. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4906.
- [4] E. N. Gulakova, D. V. Berdnikova et. al. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 5533.
- [5] (a) A. Rescifina, C. Zagni et. al. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 74, 95. (b) S. Banerjee, E. B. Veale et. al. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1601. (c) A. Mukherjee, W. D. Sasikala. *Adv. Protein Chem. Struct. Biol.* **2013**, 92, 1. (d) X. Wang, Z. Guo. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 202.



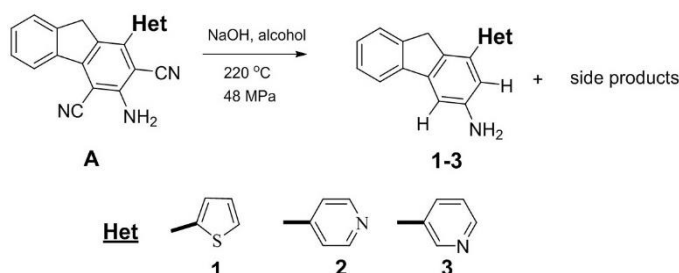
## THE SYNTHESIS OF 3-AMINO-1-HETARYLFLUORENE DERIVATIVES AND THEIR UNPRECEDENTED SIDE PRODUCTS

Ergin YALÇIN

Graduate School Of Natural And Applied Sciences of Gazi University,  
Gazi University, Turkey

e-mail: [erginyalcinn@gmail.com](mailto:erginyalcinn@gmail.com) ; Contact Number: +905355641101

Aminofluorene and its derivatives have proved to be one of the most widely studied candidates among in cancer research. They have also found applications as efficient ds-RNA fluorescent probe<sup>[1]</sup>. Most common approach for the synthesis of aminofluorene is based on the hydrogenation of corresponding nitro/nitrile fluorenes as starting material<sup>[2-3]</sup>. However, to the best our knowledge, decyanization reaction has never used to obtain 1-hetarylsubstituted-3-aminofluorene. Furthermore, the desired compounds are also difficult to afford through conventional protocols such Suzuki coupling, functionalizing of bromide substituted fluorene etc. The decyanization reaction provides not only the remove of cyano groups from the structure but also unprecedented side products because of harsh reaction conditions, such as the alkylated 1-hetaryl-3-aminofluorene derivatives. In this study, on a facile protocol to obtain 1-hetaryl-3-aminofluorene and its side products besides the catalytic reduction of various corresponding nitro-substituted fluorene compounds which are difficult to synthesize by other methods. Furthermore, a proposed mechanism has been outlined for the achieved novel type of aminofluorene products by means of XRD, Mass and NMR spectroscopy.



### References:

- 1- Yalçin, Ergin, et al. "Novel fluorene/fluorenone DNA and RNA binders as efficient non-toxic ds-RNA selective fluorescent probes." *Tetrahedron*, 74(5),535-543.
- 2- B. Sahoo, D. Formenti, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Bel-ler, *ChemSusChem* 2017, 10, 3035.
- 3- Formenti, Dario, et al. "Co-based heterogeneous catalysts from well-defined  $\alpha$ -diimine complexes: Discussing the role of nitrogen." *Journal of Catalysis* 351 (2017): 79-89

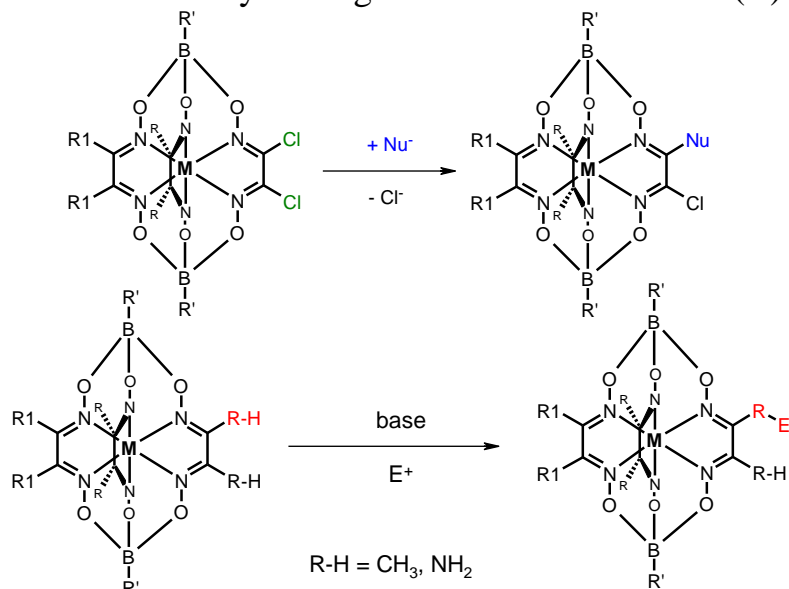


# RIBBED MODIFICATION OF TRIS-DIOXIMATE IRON(II) CLATHROCHELATES

M.A. Vershinin

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentiev Av. 3,  
630090, Novosibirsk, Russia;  
E-mail: mvershinin@ngs.ru*

Tris-dioximate transition metal clathrochelates are promising molecular scaffolds for design of the polytopic molecules and polyfunctional materials with high chemical stability and diverse physico-chemical properties. This is the result of combining essential chemical stability and mechanical rigidity of the molecule with the possibility of introduction of desired functional substituents at the apical and rib positions. Such modifications open the way to fine tuning of their physical chemical properties, such as optical spectra, metal/ligand-centered electrochemical processes, hydrophobic/hydrophilic affinity, catalytic properties, coordination ability, etc. In our work we use the reactions of the coordinated dioxime ligand for design of novel macrobicyclic cages of tris-dioximate iron(II) clathrochelates.



The lecture will concentrate on rib modification of boron-capped iron(II) tris-dioximate clathrochelates introducing redox non-innocent annulated heterocycles with further transition to annulated heterocyclic moieties capable of additional coordination of an extra metal. Different synthetic tactics, synthesis and characterization (single crystal X-ray crystallography, multi nuclear NMR spectroscopy, UV-VIS spectroscopy and CV) of the compounds obtained will be discussed in this work.

*This study was partly supported by RFBR grant 16-03-00408.*

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ.

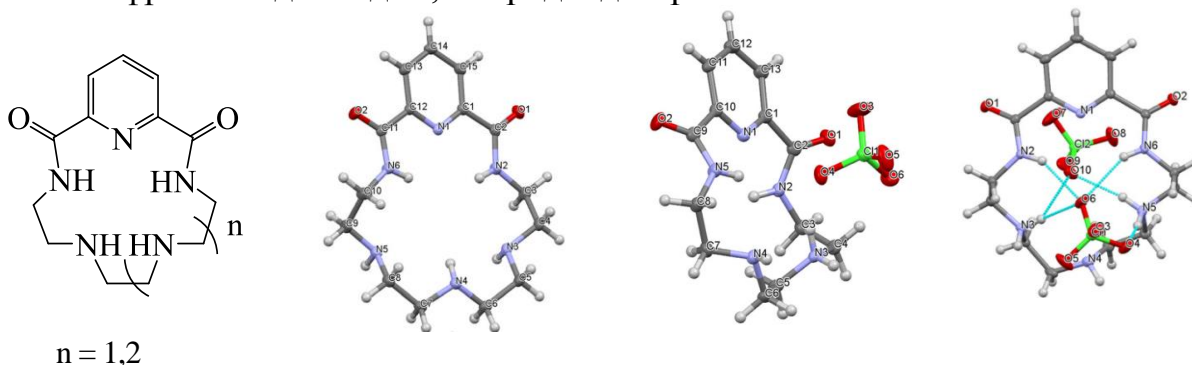
Д.Е. Архипов<sup>1</sup>, А.Д. Зубенко<sup>1</sup>, О.А. Фёдорова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1*

Исследование молекулярной структуры новых комплексов позволяет понять и предсказать эффективность связывания катионов металлов, что ускоряет поиск конкретных соединений для решения прикладных задач. В совокупности с квантово-химическими расчетами возможно оценить селективность и термодинамическую устойчивость комплексов с катионами металлов.

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и квантовой химии исследован ряд азакраун-соединений и их перхлоратов, имеющих в своем цикле жесткий фрагмент диамида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты.



На рисунках представлены общая формула и молекулярные структуры изученных азакраун-соединений. Фрагмент диамида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты проявляет различную степень непланарности в зависимости от размера цикла, степени протонирования и сетки водородных связей. В работе проведен анализ кристаллических упаковок и конформаций макроциклов. Методами квантовой химии дана оценка основности изученных соединений, полученные данные коррелируют с результатами потенциометрического титрования.

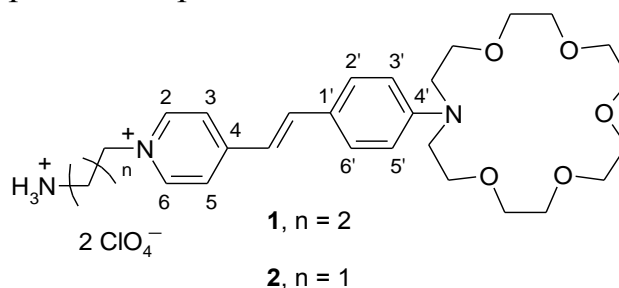
- [1] Y. Fedorov, O. Fedorova, A. Peregudov, S. Kalmykov, B. Egorova, D. Arkhipov, A. Zubenko, M. Oshchepkov, *J. Phys. Org. Chem.*, **2016**, 29, 244-250.
- [2] Yu.V. Fedorov, O.A. Fedorova, S.N. Kalmykov, M.S. Oshchepkov, Yu.V. Nelubina, D.E. Arkhipov, B.V. Egorova, A.D. Zubenko, *Polyhedron*, **2017**, 124, 229–236.

# ФОТОПРОЦЕССЫ В *N*-АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ КОМПЛЕКСАХ С ПЕРХЛОРАТАМИ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

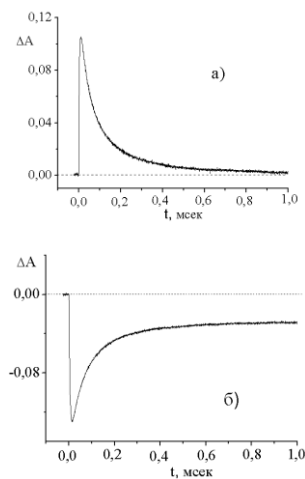
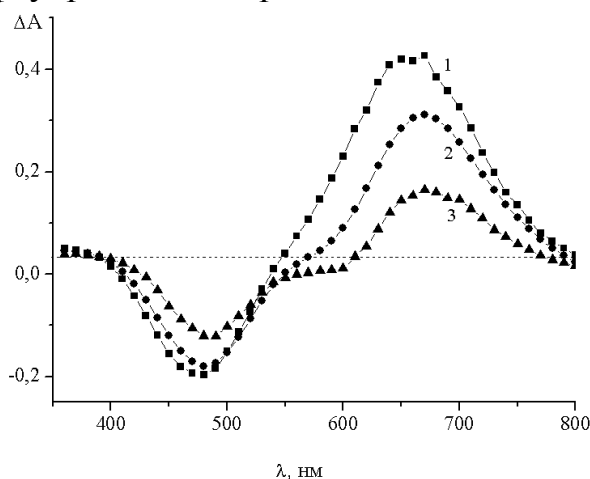
Л.С. Атабекян, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников, С.П. Громов, В.Г. Авакян,  
А.К. Чибисов

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Российская Федерация, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а  
E-mail: levat51@mail.ru

Методами абсорбционной, люминесцентной и лазерной кинетической спектроскопии, а также квантовой химии исследованы фотофизические процессы и фотохимические реакции в *N*-аммониоалкильных производных азакраунсодержащих стироловых красителей и их комплексах с перхлоратами свинца и бария в ацетонитриле и хлористом метиле.



Установлено участие триплетного состояния в процессах деградации энергии фотовозбуждения и способность красителей к фотоиндуцированной реакции *транс-цис*-изомеризации. Обнаружены димеризация и замедленная флуоресценция красителей.



Разностные спектры фотоиндуцированного поглощения обескислороженных растворов **1** в MeCN, измеренные в присутствии бензофенона к 6-й (1), 30-й (2) и 80-й мкс (3) после лазерного импульса и кинетические кривые изменения оптической плотности при длинах волн, равных 630 нм (а) и 510 нм (б).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 14-13-00076.

# ЯМР-ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ТЕМНОВОЙ И ФОТО-ИНДУЦИРОВАННОЙ КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ, ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ<sup>1</sup>

С.П. Бабайлов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск*

В комплексах лантанидов (Ln) благодаря парамагнитным лантанид-индуцированным сдвигам (ЛИС) и увеличением скоростей релаксации (ЛИУСР) на несколько порядков расширяется диапазон измеряемых констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с соответствующим диапазоном в родственных диамагнитных соединениях. Путем оптимизационного анализа ЛИС и ЛИУСР удастся одновременно решать задачу определения локальной температуры и pH в жидких средах и различных органах тела. Этот методический подход проиллюстрирован рядом примеров ЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики краун-эфиров, порфиринов, 2,2'-бипиридила, EDTA- и DOTA-подобных лигандов, а также анионов бета-дикетонных, координированных с Ln в растворах (где Ln= Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy и Yb). В работе также обсуждается возможность модификации методик ЯМР для изучения фотоиндуцированных обратимых процессов (ФИОП) в нестационарных условиях. Например, нами было обнаружено эффективное фотоиндуцированное уширение двух сигналов экзо и эндо ориентированных протонов 18-краун-6 (S) в ионных парах  $[Ln(S)(ПТА)_2]^+[Ln(ПТА)_4]^-$  при импульсном световом воздействии лазерного излучения ( $\lambda = 488$  нм, где Ln= Pr, Nd, Eu) в органических растворителях. Наблюдаемое изменение формы сигнала ЯМР было проинтерпретировано как вырожденный ФИОП, обусловленный фотоиндуцированной конформационной инверсией молекул 18-краун-6. Дальнейшие исследования в перспективе могут дать новую релаксационную МРТ-методику, основанную на лантанидных контрастирующих реагентах, по диагностике и терапии ряда заболеваний, включая воспаления и онкологию.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00386-а).

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Е.Л. БОЙЦОВА, Л.А. ЛЕОНОВА

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, проспект Ленина, 2; E-mail: boi5@list.ru*

Последнее время активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых покрытий, среди которых выделяют оксинитрид титана. Перспективной представляется разработка материалов медицинского назначения на основе титана. На практике используют покрытия из диоксида титана, так и оксида титана, допированного азотом ( $TiN_xO_y$ ), с технологическим замещением кислорода на атомы азота.

В настоящей работе получены тонкие пленки методом РМР, с различным весовым содержанием азота и кислорода. Полученные пленки исследованы методами оптической микроскопии, инфракрасной и газовой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (RAMAN).

Электронные спектры пленок характеризуются поглощением в области 500-550 нм. Уширенная полоса в этой области позволяет сделать вывод о существовании в пленке областей концентрирования металлокомплекса. Кроме того, спектр полученный при исследовании элементного состава тонкой пленки имеют, ярко выраженные пики принадлежащие соединению со связью N-O. Известно, что оксид азота, является жизненно необходимой молекулой для жизнедеятельности человека. Оксид азота в живом организме принимает участие во многих биохимических реакциях.

Таким образом, полученные пленки представляют огромный интерес для создания биосовместимых материалов, особенно, для применения в сердечно-сосудистой хирургии. В настоящее время ведутся исследования физико-химических и механических свойств оксинитридных пленок, а также тестирование пленок на биоактивность.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ RSH СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

А.С. Ващуриц, О.А. Голубчиков, О.И. Койфман

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: asvashurin@mail.ru*

Комплексы *d*-металлов, таких как, кобальт, железо, марганец с фталоцианиновыми лигандами проявляют перспективные каталитические свойства в различных окислительно-восстановительных процессах. Интересным направлением повышения эффективности фталоцианиновых катализаторов является созданием материалов, имеющих множество активных центров, включающих металлы различной природы (*s*-, *d*-, *f*-).

Решение этой задачи может быть достигнуто несколькими способами, например, путем иммобилизации различных металлофталоцианинов на поверхность твердофазных носителей. Еще одним перспективным направлением в этой области является создание полиядерных полимерных макроциклических структур.

В докладе рассматривается вопрос получения многоцентровых катализаторов на основе замещенных фталоцианинов *d*- и *f*- металлов, связанных между собой цепочечными фрагментами. Синтез полиметаллических полимерных фталоцианинатов осуществляли последовательной темплатной конденсацией нитрилсодержащих молекул на катионах соответствующих металлов.

На первом этапе был выполнен синтез тетра-циано-замещённых по граничным фенильным фрагментам фталонитрилов. В отличие от их классических дизамещённых аналогов они имеют ряд специфических особенностей, позволяющих расширить подходы к получению фталоцианиновых макроструктур.

Была получена серия соединений фталонитрилов, связанных между собой спейсерным мостиком, содержащим в цепи от одного до четырех окси-фенильных фрагментов.

Варьируя соотношения компонентов в реакционной смеси и среды проведения реакции подобраны оптимальные условия получения классических одно- и мульти- палубных структур со свободными для дальнейшей модификации циано-группами по периферии. Это открывает возможность получения полимерных фталоцианиновых структур.

Кроме этого при использовании в качестве исходных компонентов синтеза тетрацианозамещённых фталонитрилов, становится возможным получение специфических, замкнутых в одном или нескольких положениях по цианогруппам, различных сэндвичевых структур.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №17-73-20017).

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛСУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

Филиппова А.А., Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Вашурина А.В., Кернер  
А.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: asvashurin@mail.ru*

Фталоцианины металлов показывают перспективные химические и фотофизические свойства, как в индивидуальном состоянии, так и в составе материалов. Развитие структуры фталоцианинового макроцикла путем введения заместителей в периферические и непериферические положения позволяет достигать тонкого регулирования их физико-химическими свойствами. Важным свойством фталоцианиновых соединений, является их растворимость, которая определяет многие области их практического применения. С точки зрения процессов «зеленой» химии и технологии важным является получение фталоцианинов растворимых в водных средах. Введение в аннелированные бензольные кольца фталоцианинового макроцикла фрагментов сульфокислот позволяет решать эту задачу. Однако встает вопрос регулирования, а в некоторых случаях подавления процессов самоагрегации металлофталоцианинов. Сочетание различных функциональных групп в составе фталоцианиновых макроциклов играет ключевую роль в физико-химии фталоцианиновых соединений.

В настоящей работе приводится синтез комплексов кобальта и меди с сульфокислотами бифункционально- и симметрично замещенных фталоцианинов и спектральное исследование их агрегационного поведения и координационных свойств по отношению к азот-содержащим лигандам в водных средах.

Впервые для этих соединений был обнаружен эффект компенсации агрегации макроциклов структурными свойствами периферического окружения макроциклического остова. Установлено что для бифункционально-замещенных фталоцианинов при сольватации ключевую роль играет влияние электронных эффектов периферических заместителей, оказываемое на сопряженную  $\pi$ -систему макроцикла. Напротив, для симметрично-замещенных макроциклов на первый план выходят структурные эффекты заместителей, связывающих лиганд на периферии.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (грант № МК-161.2017.3).

# ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА КИСЛОРОД НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)<sup>11</sup>

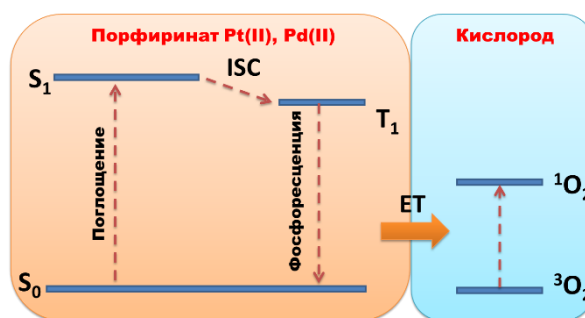
Волостных М.В.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31-4, 119071 Москва, Россия; E-mail: [marinavolostnykh@gmail.com](mailto:marinavolostnykh@gmail.com)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия; E-mail: [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

В настоящее время оптические сенсоры (оптоды) на молекулярный кислород являются перспективными аналитическими устройствами. По сравнению с приборами на основе электрохимического метода анализа (электрод Кларка и гальванические ячейки), такие датчики позволяют проводить измерения в газовых средах и в растворах в широком диапазоне концентраций, предоставляют возможность более точного определения без разрушения аналита, а также достаточно просты в изготовлении.

Комплексы Pt(II) и Pd(II) с порфиринами и их производными особенно популярны среди фосфоресцентных красителей, использующихся для создания оптодов на кислород. Универсальность структуры порфириновой молекулы допускает многочисленные модификации, а присутствие тяжелого атома металла в тетрапиррольном макроцикле приводит к увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии и появлению интенсивной фосфоресценции при комнатной температуре, которая эффективно тушится молекулярным кислородом.



кулы допускает многочисленные модификации, а присутствие тяжелого атома металла в тетрапиррольном макроцикле приводит к увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии и появлению интенсивной фосфоресценции при комнатной температуре, которая эффективно тушится молекулярным кислородом.

В докладе будут приведены основные типы порфиринов платины(II) и палладия(II), применяемые в составе оптических сенсоров, показано влияние строения и природы заместителей на их фотофизические свойства, сформулированы наиболее важные требования к компонентам современных оптодов и представлены перспективы использования систем такого типа в экологических исследованиях, авиационном машиностроении, а также в медицине при определении концентрации молекулярного кислорода в живых клетках [1].

[1] Borisov, S. M. Fundamentals of Quenched and Rational Design of Sensor Materials. In *Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Sciences*; D. B. Papkovsky and R. I. Dmitriev, Ed.; The Royal Society of Chemistry, 2018; pp 1–18.

<sup>11</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-33-00734).



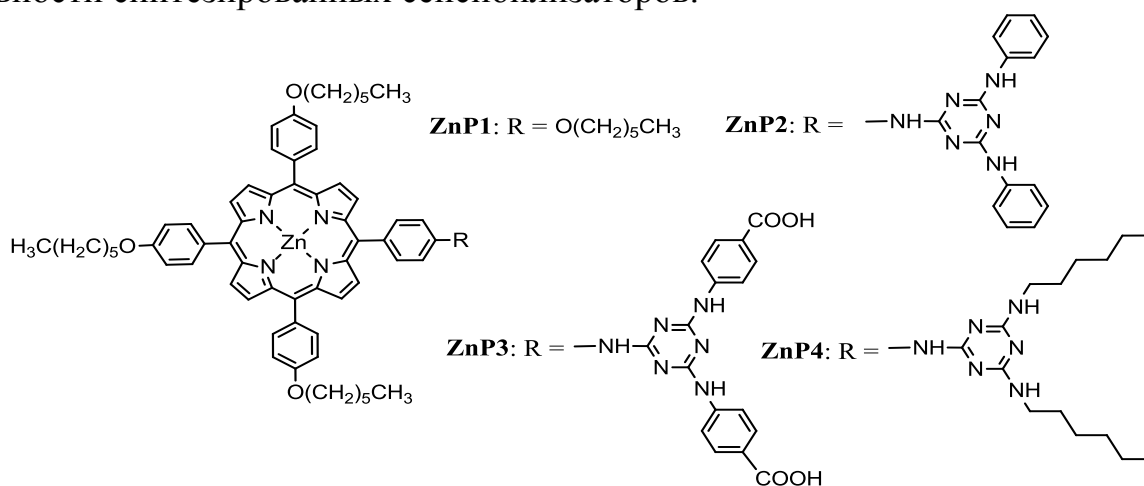
# ПОРФИРИНЫ ДЛЯ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ УСТРОЙСТВ<sup>1</sup>

Ф.Ю. Вяльба<sup>1</sup>, А.В. Ежов<sup>1</sup>, К.А. Жданова<sup>1</sup>, А.А. Зайцев<sup>1</sup>, Н.А. Брагина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет (ИТХТ), Москва, Россия  
г. Москва, Проспект Вернадского, д.86 e-mail: [fed-vyalba@yandex.ru](mailto:fed-vyalba@yandex.ru)

Одним из перспективных направлений фотоники является поиск аналогов природных систем, преобразующих энергию солнца, с целью разработки новых эффективных фотосенсибилизирующих устройств. Такими устройствами являются солнечные ячейки, сенсибилизированные красителем (DSSC). Порфирины и их аналоги, благодаря эффективности процесса переноса энергии и переноса электрона по сопряженной системе, представляют интерес для подобных устройств. Наибольшую эффективность удастся достичь за счет создания систем типа донор-π-акцептор, расширения сопряжения в молекуле красителя и введения гидрофобных заместителей, влияющих на расположение молекул красителя на поверхности полупроводника [1].

В данной работе синтезированы четыре различных типа структур порфиринов цинка: симметричный тетраарилзамещенный порфириноват цинка (Zn-P1), несимметричные (типа А<sub>3</sub>В) с введением донорных (Zn-P2 Zn-P4) или акцепторных (Zn-P3) заместителей через 1,3,5 триазиновый фрагмент. Нанесение порфиринов 1,2,4 на фотоанод дополнительно требует использования координирующего лиганда с якорной группой [2], в то время как порфирин 3 имеет якорную группу непосредственно в своей структуре. В настоящее время осуществляется разработка тестовых солнечных ячеек для сравнения эффективности синтезированных сенсибилизаторов.



1. Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Bragina N.A., Mironov A.F. // *Macroheterocycles*. 2016. V. 9(4). P. 337-352.

2. Zhang L., Cole J.M. // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015. V. 7. P. 3427-3455.

<sup>1</sup>Работа выполняется при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-03-01039) и программы Минобрнауки РФ «Наука будущего» (№ 16.1037.2017/4.6).

## КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЕМИНА

Гроза Н.В., Желтухина Г.А., Голованов А.Б., Небольсин В.Е.

*ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86; E-mail: grozanv@gmail.com*

Актуальной проблемой биомедицины является исследование механизмов действия фармакологически активных веществ. Так, известно, что конъюгаты гемина с синтетическими пептидами и аминокислотами проявляют антигрибковые, антимикробные, противовирусные свойства на клеточных и животных моделях (G. A. Zheltukhina et al. Med Chem Res. 2012). Ранее было показано, что гем-содержащий фрагмент миоглобина способен окислять линолевую кислоту в гидропероксид с перегруппированной двойной связью по липоксигеназному типу (Satish I. Rao et al. JBC. 1994).

Для изучения процесса окисления линолевой кислоты и гидроксильированного метаболита арахидоновой кислоты – 3-гидрокси-5Z,8Z,11Z,14Z-эйкозатетраеновой кислоты – проводили псевдоферментативную реакцию в водном буфере или в смеси органических растворителей с пропуском воздуха при каталитической концентрации гемин-пептидов (жирная кислота/гемин-пептид, 100:1 до 20:1). Спектрофотометрически в области 180-370 нм наблюдали быстрое образование пика продукта в области 235 нм с постепенным понижением его интенсивности, подобно реакции ненасыщенной жирной кислоты с 15-липоксигеназой сои. Наличие в экстракте определенного процента окисленных гидрофобных длинноцепных соединений подтверждали при помощи HPLC с использованием стандартов гидроксильированных жирнокислотных метаболитов. Дополнительно были проведены анализы продуктов реакции с применением LC-MS.

В результате исследований установили, что с повышением концентрации гемин-пептидов и времени реакции окисленный жирнокислотный продукт, вероятно, подвергается распаду, и не обнаруживается в детектируемых количествах. При этом разрушается и катализатор реакции – гемин-пептид. В то же время было показано, что более гидрофобный гемин-пептид действует на жирную кислоту и метаболиты в меньшей концентрации с образованием продуктов окисления, замещенных одной, двумя -ОН группами в углеводородной цепи, что было характерно и для других гемин-пептидов, действующих на ненасыщенные кислоты в подобранных для них концентрациях.

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ<sup>1</sup>

Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Калинина М.А., Ширяев А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия; E-mail: liisagus@mail.ru*

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) на твердых подложках представляют собой пленки кристаллических координационных полимеров, состоящих из металлокластеров и органических молекул, и представляющих большой интерес для сенсорики, оптоэлектроники и катализа. Одной из приоритетных задач в этой области является разработка простого способа определения ориентации и упаковки молекул в тонких пленках МОК, необходимого для направленного дизайна таких структур и прогнозирования свойств получаемых материалов. Для МОК, собранных из дискотических флуорофоров, такой метод может быть разработан на основе угловой зависимости поляризованной фотолюминесценции (ФЛ), поскольку интенсивность ФЛ зависит от взаимного расположения плоскостей поляризации возбуждающего излучения и молекулы-линкера. С этой целью в данной работе впервые были изучены фотолюминесцентные свойства пленок МОК на основе цинковых комплексов тетракарбоксо- и тетрапиридил-замещенных порфиринов ZnTCPP и ZnTPyP.

В результате проведенных исследований была выявлена угловая зависимость поляризации ФЛ и изучена зависимость анизотропии ФЛ от типа порфириновых молекул в пленках МОК. Показано, что строение молекул порфирина и их упаковка сильно влияют на угловую зависимость спектров ФЛ. Так, ZnTPyP за счет координационных межмолекулярных взаимодействий образует квазиизотропную структуру с изотропной эмиссией. Величина степени анизотропии ФЛ была использована для расчета угла ориентации молекул в пленках. Наибольшая анизотропия достигается в минимуме угловой зависимости ФЛ, что согласуется с геометрией упаковки линкеров. Разработан алгоритм определения угла ориентации молекул на подложке; рассчитанные значения согласуются с результатами моделирования упаковки МОК на основе данных рентгеновской дифракции по методу Дьяконова. Показана применимость данного подхода к анализу однофазных пленок, в то же время, для полифазных образцов и систем с переносом энергии между различными состояниями происходит сглаживание угловой зависимости ФЛ. Таким образом, полученные данные позволили разработать принципиально новый метод определения упаковки молекул флуорофора в слоистых ультратонких пленках МОК и определить границы его применимости.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ № 16-13-10512.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ КРАУН-ЭФИРАМИ<sup>1</sup>

Л.И. Демина, Н.А. Шокурова, Г.В. Костикова, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе  
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина  
Российской Академии Наук,  
Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4; E-mail: [ionh1961@rambler.ru](mailto:ionh1961@rambler.ru)*

Для выбора наиболее оптимальных параметров проведения экстракционных процессов важно понимать, какие химические взаимодействия происходят в водной и органической фазах при экстракции, какие изменения в строении экстрагируемых веществ и экстракта происходят в процессе извлечения или разделения компонентов. Сложности решения этих задач обусловлены тем, что изучаемые растворы являются многокомпонентными системами, взаимодействие между компонентами раствора может происходить в нескольких направлениях одновременно, сила этого взаимодействия часто невелика.

ИК-спектроскопические исследования проводили для изучения систем, содержащих в качестве экстрагентов Б15К5 и его производные (нитроБ15К5, ацетилБ15К5, нафто15К5); в качестве растворителя использовали хлороформ; литий извлекали из водных растворов его солей с различными анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). Анализ ИК спектров проводили с целью изучения процессов комплексообразования экстрагента с выделяемым элементом, изучения взаимодействия растворителей (хлороформа, воды) с другими компонентами экстракционной системы.

С помощью метода НПВО на приставке Pike с алмазным кристаллом регистрировали в динамике спектры растворов водных и органических фаз, полученных в результате процесса экстракции, а также спектры кристаллических образцов, полученных после отгонки растворителя из экстракта. Параллельно проводили направленный синтез комплексов солей лития с исследуемыми краун-эфирами, выращивали кристаллы и изучали их с помощью ИК-спектрометрии и РСА.

На основе проведенных исследований установлено, что экстракция солей лития является результатом комплексообразования с участием атомов кислорода краун-эфирного кольца. Найдено, что при экстракции из водных растворов в органической фазе всегда образуются комплексы, содержащие координированную молекулу воды (независимо от аниона соли лития), тогда как при прямом синтезе комплексов солей лития в этанольных растворах при использовании в качестве анионов  $\text{X} = \text{NCS}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  шестую позицию занимает сам анион.

---

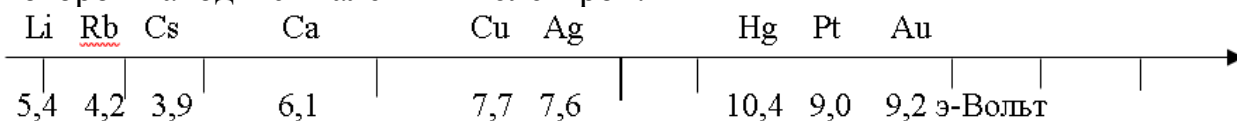
<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286).

## РОЛЬ «ПРОВАЛА» ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОРМИРОВАНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ.

В.И. Дроздов

Один из фундаментальных законов химии и электрохимии – ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов остаётся не расшифрованным до настоящего времени.

В первом приближении- расстановка металлов в ряду должна зависеть от энергии ионизации, т.е. определена глубиной «потенциальной ямы», в которой находится валентный электрон.



Статистика распределения подтверждает это обстоятельство. В правой части ряда собраны металлы с высокой энергией ионизации, а в левой с малой. Но локально просматриваются многочисленные аномалии, нет чёткой функциональной зависимости.

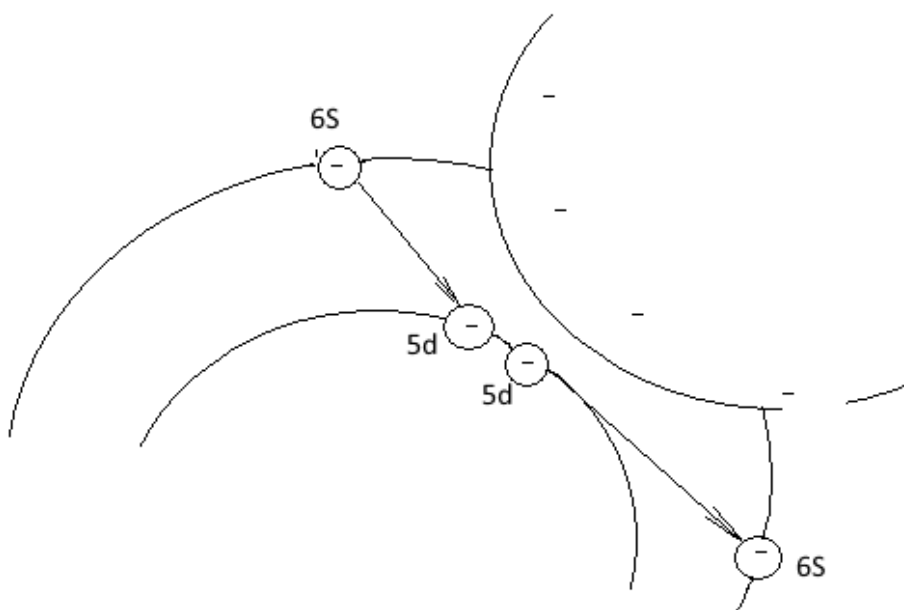


Рис.1

Причина непонимания заключается в том, что наука рассматривает только один путь перемещения электрона. Но, согласно раздела квантовой механики -теории возмущений, электрон имеет так же возможность «провалиться» в подуровни атома и избежать участь окисления. Поэтому наличие вероятности двух путей для электрона накладывает существенные коррективы на окислительно-восстановительный процесс.

Исследование вероятности «провала» валентного электрона начинается с металлов с наиболее жёсткими условиями, у которых ближайший подуровень заполнен полностью и действует запрет Паули.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЯДЕРНЫХ (ПСЕВДО)МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ(IV)<sup>1</sup>

Дудкин С.В.<sup>1</sup>, Волошин Я.З.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

<sup>2</sup>Институт 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*

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

Полиядерные (псевдо)макробициклические комплексы – производные фталоцианинатов [2 – 4] и порфиринов [5] циркония и гафния(IV) были получены с высокими выходами переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников с использованием Льюисовской кислотности цирконий- и гафний(IV) содержащих макрогетероциклов.

Состав и строение новых полиядерных гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

## Список литературы

- [1] Voloshin, Y.; Belaya, I.; Krämer, R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.
- [2] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V., Chernii V.Y., Volkov S.V., Tomachynski L.A., Pehn'o V.I., Antipin M.Yu., Starikova Z.A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 822-824.
- [3] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Ya.Z. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.
- [4] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed G.E., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [5] Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867-11882.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00368)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР<sup>1</sup>

И.В. Ельцов

*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

Одним из основных векторов развития современной синтетической химии является молекулярный дизайн предшественников различных функциональных материалов. Целенаправленный синтез с планомерным пошаговым изменением структуры позволяет выявлять различные структурные корреляции и более осмысленно подходить к дальнейшим стадиям исследования.

Ключевую роль в подобных исследованиях играет идентификация получаемых соединений, причем не только выделенных твердых продуктов, но и анализ состава реакционной смеси. Если в первом случае современная химия может использовать огромное количество физико-химических методов, то для исследования структуры в растворе разнообразие значительно сокращается. Одним из наиболее информативных методов является спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

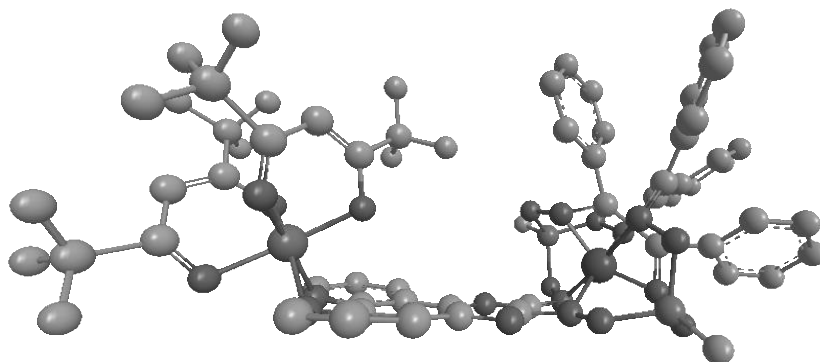


Рис. 1. Гетерометаллический комплекс  $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{Phen})(\text{BF})_2\text{Zn}(\text{hfac})_2$

В рамках настоящего доклада рассматриваются примеры анализа состава и строения нескольких аннелированных азгетероциклических производных на основе клатрохелата  $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$ , (Bd и Gm – анионы бензилдиоксима и глиоксима).

Модификация глиоксиматного ребра данного макрогетероциклического комплекса позволяет получать не только мономолекулярные клеточные соединения, но и координационные соединения большей нуклеарности.

Для анализа комплексов использовались методики как одномерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00408)

# РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПОРФИРИНИЛТЕТРАФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ<sup>1</sup>

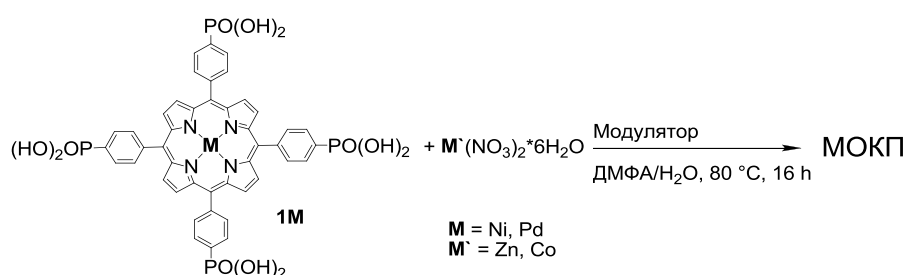
Ю.Ю. Енакиева,<sup>1</sup> А.А. Синельщикова,<sup>1</sup> М.С. Григорьев,<sup>1</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>1,2</sup>  
А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия

Разработка эффективных подходов к получению и направленный дизайн новых пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП) привлекает огромное внимание исследователей.<sup>1,2</sup> Использование порфиринов в качестве органического фрагмента МОКП структур вызывает особый интерес, обусловленный высокой термической и химической стабильностью ароматических тетрапиррольных молекул. При этом, по сравнению с наиболее известными и изученными пористыми каркасами на основе карбокси-замещенных порфиринов, фосфонатные аналоги практически не исследованы.<sup>3-5</sup> Наличие большего числа атомов кислорода у фосфонатных групп порфиринов, способных к образованию как прочных координационных связей с различными металлами, так и водородных связей, дает возможность создания новых пористых материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами.

В данной работе разработан оригинальный подход к получению серии новых металл-органических координационных полимеров на основе порфирилфосфонатов никеля(II) и палладия(II), заключающийся во взаимодействии исходных комплексов **1M** с нитратами цинка и кобальта в сольвоотермальных условиях.



Установлено влияние условий проведения данной реакции и соотношения исходных реагентов на строение образующихся пористых координационных полимеров. Все полученные МОКП структуры охарактеризованы мето-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04036/18-мк.



дами рентгеноструктурного анализа монокристаллов и порошков, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрического и элементного методов анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия и др. Кроме того, изучены термическая и химическая стабильность образцов и их сорбционные характеристики.

- 1 K. J. Gagnon, H. P. Perry and A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1034–54.
- 2 J. Goura and V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6854–6965.
- 3 C. F. Pereira, F. Figueira, R. F. Mendes, J. Rocha, J. T. Hupp, O. K. Farha, M. M. Q. Simões, J. P. C. Tomé and F. A. A. Paz, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 3855–3864.
- 4 T. Rhauderwiek, H. Zhao, P. Hirschle, M. Döblinger, B. Bueken, H. Reinsch, D. De Vos, S. Wuttke, U. Kolb and N. Stock, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 5467–5478.
- 5 T. Rhauderwiek, K. Wolkersdörfer, S. Øien-Ødegaard, K. P. Lillerud, M. Wark and N. Stock, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 389–392.

## ПРИМЕНЕНИЕ КРАУН-ЭФИРОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ<sup>1</sup>

В.И. Жилов, С.В. Демин, Л.И. Демина, Г.В. Костикова, Н.А. Шокурова, А.Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Ленинский просп., 31 корп. 4. E-mail: [zhilov@bk.ru](mailto:zhilov@bk.ru)*

Макроциклические полиэфиры являются весьма перспективными экстрагентами в процессах экстракционного разделения, выделения и концентрирования различных металлов.

В Российской Федерации принята концепция замкнутого ядерного топливного цикла, предусматривающая переработку отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Регенерация ОЯТ приводит к образованию жидких радиоактивных отходов. Подобные отходы имеют высокую активность из-за присутствия долгоживущих изотопов цезия и стронция. Селективное извлечение радионуклидов позволяет значительно снизить объем отходов, что упрощает дальнейшую переработку и хранение. Одними из эффективных экстрагентов при осуществлении процессов утилизации жидких радиоактивных отходов, образующихся при переработке ОЯТ и дезактивации оборудования являются 18 и 21-членные замещенные краун-эфиры.

Кроме того, макроциклические полиэфиры показали перспективность их применения для разделения таких близких по химическим свойствам металлов, как редкоземельные элементы. Изучены экстракционные системы для селективного выделения РЗЭ на основе дициклогексано-18-краун-6 (изомер А) и *дипрет*-бутил-дициклогексано-18-краун-6 с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя.

Еще одним перспективным направлением является применение полиэфиров в процессах разделения изотопов.

Одним из наиболее эффективных физико-химических способов разделения изотопов является метод химического изотопного обмена. Он характеризуется не только высокими коэффициентами разделения, но и возможностью относительно просто организовать технологический процесс разделения изотопов.

В частности разработана система для разделения изотопов лития на основе бензо-15-краун-5. Определены факторы, влияющие на изотопную селективность. Показана возможность практического применения систем на основе макроциклических полиэфиров для разделения изотопов. Предложены способы реализации процессов разделения. Обоснован выбор аппаратного оформления промышленного производства изотопов. Создана лабораторная установка для получения изотопной продукции.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286).

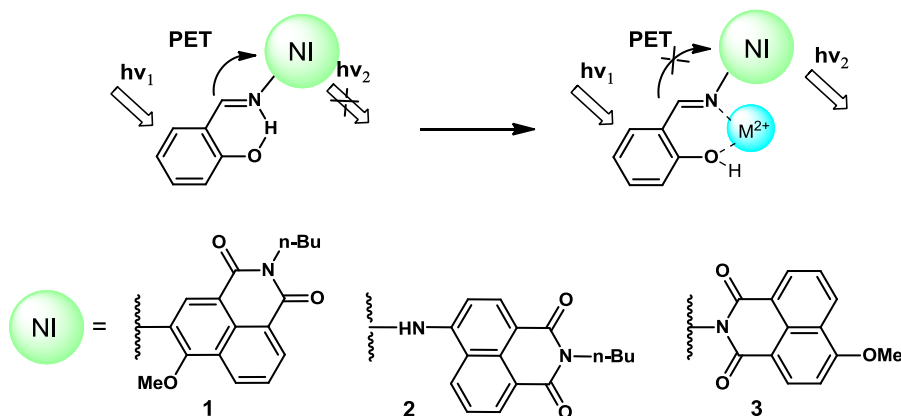
# ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА, СОДЕРЖАЩИХ САЛИЦИЛИДЕНИМИНОВЫЙ РЕЦЕПТОРНЫЙ ФРАГМЕНТ<sup>1</sup>

М.А. Захарко, П.А. Панченко, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: Marina\_Zr@mail.ru

Люминофоры на основе производных имида нафталевой кислоты находят широкое применение в качестве компонентов молекулярных оптических устройств. Одним из практически важных направлений является создание на их основе флуоресцентных сенсоров на катионы, качественное и количественное определение которых является важной задачей для промышленности, экологии, медицинских и биохимических исследований.

В качестве оптических сенсоров на катионы металлов в данной работе предложены производные 4-метоксинафталимида **1-3**, содержащие хелатирующую салицилидениминовую группу в различных положениях нафталинового ядра: в 3-м, 4-м и у имидного атома азота. Серия подобных сенсоров, различающихся положением рецепторной группы, позволяет изучить несколько механизмов генерации оптического отклика на примере одной пары рецептор/флуорофор и сделать вывод о наиболее оптимальной структуре оптического сенсора.



В рамках данной работы была синтезирована серия флуоресцентных сенсоров **1-3**. Методом спектрофлуориметрического титрования было исследовано комплексообразование лигандов **1-3** с двухзарядными катионами металлов, склонными к образованию хелатных комплексов, а также рассчитаны константы связывания, исследована селективность и предложены механизмы генерации оптического отклика.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3.

# ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ МОНОСЛОЕВ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ<sup>1</sup>

Александра И. Звягина<sup>1</sup>, Алексей А. Аверин<sup>1</sup>, Александр Е. Баранчиков<sup>2</sup>,  
Владимир В. Малов<sup>1</sup>, Алексей Р. Тамеев<sup>1</sup>, Александр А. Ежов<sup>3</sup>,  
Дмитрий А. Гришанов<sup>2</sup>, Елизавета В. Ермакова<sup>1</sup>,  
Владимир В. Арсланов<sup>1</sup>, Мария А. Калинина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

<sup>2</sup> ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Разработка универсальной стратегии получения однородных протяженных покрытий на основе графена и его производных на твердых подложках различной природы в настоящее время является актуальной проблемой.

В данной работе для ее решения был использован подход, основанный на самоорганизации листов оксида графена на межфазной границе масло/вода с последующим переносом адсорбционного слоя на твердые подложки с помощью автоматического диппера. Было показано, что данный метод позволяет получать покрытия с контролируемой плотностью упаковки листов как на гидрофильных подложках (кремний, стекло), так и на гидрофобных (тефлон). Также было установлено, что на поверхности кремния листы оксида графена плотно прилегают к подложке, в то время как при переносе на тефлон оксид графена формирует пленки с закрученными, наподобие пергамента, краями. Предложенный подход прост в исполнении и может быть легко масштабирован, в то же время, однородность пленок, полученных с его помощью, сравнима с качеством покрытий, сформированных по технологии Ленгмюра-Блоджетт, одной из лучших методик получения ультратонких покрытий.

Следующим этапом работы стало восстановление пленок оксида графена, перенесенных на кремниевые подложки, с помощью химической обработки в парах гидразина, термического и микроволнового нагрева. Эффективность восстановления оценивали по изменению поверхностного сопротивления пленки относительно невосстановленного оксида графена. Лучший результат был достигнут в случае микроволнового нагрева в атмосфере аргона при 1000 Вт. Время восстановления составило 1 минуту. Поверхностное сопротивление монослоя восстановленного таким образом оксида графена составило все 1.2 кΩ/площадь, что на порядок превышает значения, полученные для пленок, восстановленных химическим и термическим способами.

Таким образом, описанный подход может быть успешно применен для создания темплатных слоев из оксида графена для послойной сборки металл-органических каркасов, а также получения проводящих покрытий на твердых подложках различного назначения.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-33-00746\_мол\_а.

# СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В РАСТВОРАХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Мауринг К.<sup>2</sup>, Кикас Я.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет,

пр. Независимости 65, Минск 220013, Беларусь; E-mail: zenkev@tut.by

<sup>2</sup>Институт физики, Университет Тарту, ул. Оствальди 1, Тарту 50411, Эстония; E-mail: kikas@ut.ee

Основные трудности в понимании особенностей процессов энергетической конверсии в фотосинтезирующих системах (перенос энергии (ПЭ), концентрационное и нефотохимическое тушение флуоресценции хлорофилла (Хл) и др.) обусловлены тем, что для этого требуется сравнительная информация по энергетике электронных взаимодействий как с учетом, так и без учета белковой компоненты. Именно в этом и состоит важность моделирования первичных фото процессов с участием Хл и других пигментов в искусственных структурах различной морфологии и сложности.

Необычный эффект, впервые обнаруженный нами, состоит в том, что в условиях отсутствия реабсорбции при стоковом возбуждении пигментов (Хл «а» и Фео «а») в вязких растворах  $C \geq 10^{-3}$  М наблюдается батохромное смещение стационарных «мгновенных» спектров испускания (на  $\sim 5$  нм), также обнаруживается монотонное возрастание длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации. Совокупность приведенных фактов обусловлена тем, что в растворах существует ориентационное уширение уровней энергии молекул пигментов, обусловленное различной энергией взаимодействия с молекулами растворителя в объеме окружающего сольвата. Соответственно, при  $C \geq 10^{-3}$  М усиливающееся диполь-дипольное взаимодействие между мономерными молекулами пигментов приводит к направленному синглет-синглетному переносу энергии (ПЭ) от «синих» сольватов к «красным», имеющих более низкий уровень  $S_1$  в шкале энергий.

Такой направленный ПЭ, исследованный нами методами селективной лазерной спектроскопии в симметричных этан-биспорфинах при  $1.8 \div 10$  К в условиях неоднородного уширения, проявляется в ряде эффектов: 1) сужении Q(0,0)-полосы в спектрах флуоресценции (за счет тушения свечения «красного» сольвата-донора энергии; 2) исчезновении тонкой структуры спектров флуоресценции и уширение спектральных провалов и снижение эффективности их выжигания при коротковолновом возбуждении. Вероятность направленного ПЭ между идентичными макроциклами в этан-биспорфинах при 4,2 К составляет  $k^{\text{экспер}} = 10^{11} \text{ с}^{-1}$  и существенно превышает значения  $k^{\text{теор}}$ , рассчитанные по интегралам перекрытия бесструктурных спектров. Полученные результаты дают возможность детализировать многие аспекты концентрационных явлений в растворах пигментов, а также количественно обосновать применимость индуктивно-резонансной модели для описания целого ряда наблюдаемых эффектов.

# NH-TAUTOMERS IN NON-SYMMETRICAL TETRAPYRROLES: ELECTRONIC STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES, STABILITY<sup>1</sup>

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Martynov A.<sup>2</sup>, Gorbunova Yu.<sup>2</sup>, Tsivadze A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National Technical University of Belarus, Nezavisimosti Pr. 65, Minsk 220013, Belarus; E-mail: zenkev@tut.by*

<sup>2</sup>*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 31, Moscow 119071, Russia; E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com*

Specific chemical and especially biochemical reactions require modification in the constitution of the molecules. Characteristic peculiarity of tetrapyrrole free bases is NH-tautomerism, caused by pair displacement of labile protons from one pair of nitrogens to the other one in the center of macrocycle. Typically, for symmetrical porphyrins proton migration at ambient temperature is manifested by NMR methods (in the ground state), while at low T in Shpolskii matrices it may be detected by FLN optical methods only as far as spectral difference between these two NH-tautomers does not exceed  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ . In contrast, we have shown for the first time that in tetrapyrroles with non-symmetrical substitution (including porphyrins, chlorins and, recently, phthalocyanines) pair displacement of two protons leads to drastic changes of absorption spectra (spectral difference for tautomers amounts  $380\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ).

With these results in mind, we have carried out the systematic analysis of our absorption, polarized fluorescence, magnetic circular dichroism results as well as literature data on confocal microscopy for individual NH-tautomers being obtained for various tetrapyrroles with non-symmetrical substitution in order to evaluate energetic parameters, thermodynamics and stability of these structurally different forms of tetrapyrrolic macrocycle. In addition, optimized geometries for non-symmetrical tetrapyrroles (in the form of x- and y-tautomers) as well as their electronic structure were calculated using the Gaussian 09 [the B3LYP/6-31G(d) and CAM-B3LYP/6-31G(d) levels of theory for the geometry optimizations and TD-DFT calculations, respectively]. A special attention will be given also to solve two principal questions: 1) is NH-tautomerism a synchronous 2 hydrogens movement or a step-wise transition through a cis tautomer; 2) upon photoexcitation, whether or not this process takes place in the excited states or in the ground state.

Light-induced tautomerization can be used for information storage in holography. In addition, compounds of this type have been attracting considerable attention as novel functional materials; moreover, control over NH-tautomerism in tetrapyrroles is expected to give rise to novel switchable molecular devices and multi-valued logic elements.

---

<sup>1</sup> *Financial support by the grant from Council under the President of the Russian Federation for State Support of Young Scientists and Leading Scientific Schools (MK-3230.2015.3) and Belarusian SPSR "Convergence 2020 - 3.03" is gratefully acknowledged.*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ СО СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫМИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Зенькевич Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, Минск 220013, Беларусь; E-mail: zenkev@tut.by*

<sup>2</sup>*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 70, Минск 220072, Беларусь*

В надмолекулярных образованиях, включающих молекулы хромофоров, коллективные системы могут проявлять новые физические и химические свойства по сравнению с индивидуальными молекулами. К такого рода системам относятся пигмент-белковые комплексы, мицеллы ПАВ, липосомальные везикулы, мультмолекулярные слои и т.д. Важными особенностями таких ансамблей является их гетерогенный характер, способность к высокой локальной и специфической пространственной фиксации фотоактивных хромофоров. Как следствие, фотопроцессы, протекающие в структурно-организованных гетерогенных ансамблях, могут существенно отличаться от гомогенных растворов.

В докладе представлены результаты спектрально-кинетических и поляризационных исследований, также энергетика взаимодействий молекул хлорофилла «а» (Хл), протохлорофилла «а» (ПХл) и хлорина еб (Хл еб) и его аналогов в гетерогенных системах различной природы: мицеллах ПАВ (тритон X-100, додецилсульфат Na), комплексах сывороточного альбумина (САЧ, БСА) и малых однослойных липидных везикулах (яичный лецитин).

Избирательная сольюбилизация пигментов мицеллами ПАВ обеспечивает повышение локальной концентрации хромофоров на 2-3 порядка при жесткой фиксации в обводненном гидрофильном слое, а дезагрегирующее действие наиболее выражено для Тритона X-100. При пуассоновском распределении молекул хромофоров в мицеллах вероятность переноса энергии достигает значений  $k_{\text{FRET}} = (2 \div 4) \times 10^8 \text{с}^{-1}$ .

Комплексообразование пигментов с САЧ и БСА происходит по механизму связывания с константой  $k_{\text{св}} = (1 \div 4) \times 10^6 \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$  с числом мест связывания  $n=1$ . На основании данных по переносу энергии триптофанил  $\rightarrow$  Хл еб рассчитаны расстояния между взаимодействующими хромофорами и доказана жесткая локализация молекул хромофоров в центральном домене белковых глобул.

Взаимодействие молекул Хл еб с однослойными липидными везикулами происходит по механизму распределения между водной и липидной фазой ( $k_p = 6.7 \times 10^3$ ) с жесткой фиксацией мономеров. Количественный анализ переноса энергии от мембранного флуоресцентного зонда дифенилгекса-триена на Хл еб (в сферической системе координат) показал, что встраивание Хл еб из водной фазы происходит на поверхности внешнего монослоя.

# SELF-ORGANIZED AGGREGATES OF PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS IN VITRO: MORPHOLOGY, OPTICAL PROPERTIES AND ULTRAFAST RELAXATION PROCESSES<sup>1</sup>

Zenkevich E.<sup>1</sup>, Knyukshto V.N.<sup>2</sup>, Zenkevich T.V.<sup>2</sup>, Oksanen J.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*National Technical University of Belarus, Nezavisimosti Pr. 65, Minsk 220013, Belarus; E-mail: zenkev@tut.by*

<sup>2</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Nezavisimosti Pr. 70, Minsk 220072, Belarus; E-mail: v.knyukshto@dragon.bas-net.by*

<sup>3</sup>*Department of Physical Chemistry, University of Jyväskylä, P.O. Box 35, FIN-40351 Jyväskylä, Finland; E-mail: jaijo@dodo.jyu.fi*

Stimulated by biophysical investigations, the majority of model supramolecular porphyrin- or chlorophyll-type arrays have been used quite intensively in order to better understand factors and mechanisms which control the efficiency and directionality of the energy migration (EM) and photoinduced electron transfer (PET) reactions taking place without diffusional limitations.

Herein, we report the results of the experimental studying structure, optical properties and EM processes in polymeric ordered aggregates of protochlorophyll (PChl), chlorophyll (Chl) and bacteriochlorophyll (BChl) as well as in mixed aggregates containing Cu-pheophytin in solutions and films on quartz surfaces at 77-293 K. Our strategy was to use the principles of the formation of polymeric ordered aggregates of main photosynthetic pigments in binary mixtures of solvents (water-dioxane 4:1 and 3-methylpentane-dioxane 1000:1 mixtures) where monomers are cross-linked by bifunctional ligand dioxane via central Mg atoms of PChl, Chl or BChl. We discuss the excited states dynamics for individual ordered pigment oligomers ( $n=24\sim 200$  monomers) obtained by use of time-resolved emission spectroscopy (the experimental response  $\Delta t_{1/2}=50$  ps) as well as by steady-state polarized fluorescence and circular dichroism measurements at 293-77 K. These aggregates are characterized by the high optical activity, the conservative excitonic splitting ( $V_{12}\approx 10-75$  cm<sup>-1</sup>) of circular dichroism bands into two components of opposite signs and highly polarized emission. On the base of experimental results (a three-component global analysis of time-resolved isotropic emission kinetics measured as a function of temperature) and theoretical estimations (theory of the „hot transfer“ or “localized exciton”) it has been shown that forward and backward energy transfer processes in dioxane-coordinated ordered Chl or BChl aggregates are realized within 50-850 ps and may take place during the vibrational relaxation of excited S-states. In addition, single-color isotropic transient absorption kinetics with 250 fs resolution measured at two wavelengths with two experimental time windows reveal that the composition of BChl aggregates differs from that found for Chl complexes at the same conditions.

---

<sup>1</sup> *This work was supported in part by the European Science Foundation scientific program in «Biophysics of Photosynthesis».*

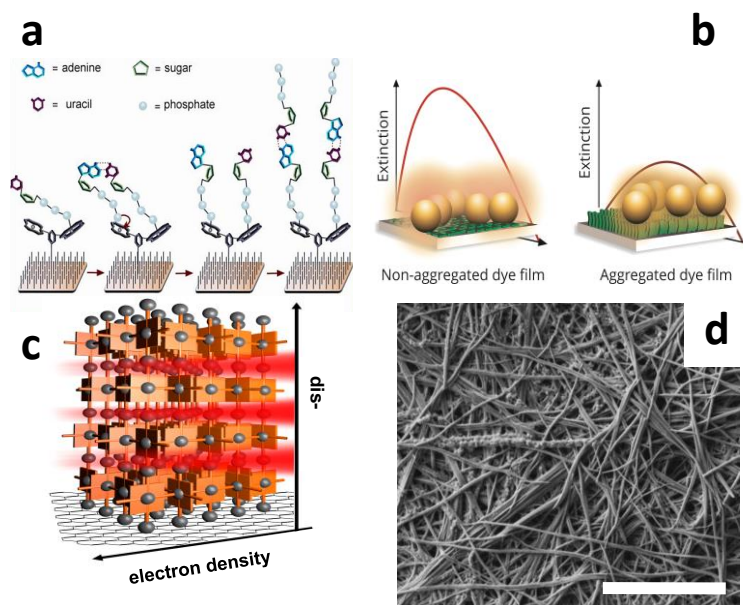


# SURFACE-DIRECTED SELF-ASSEMBLY OF HYBRID STRUCTURES

Maria A. Kalinina

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31b4 Leninsky prospect, Moscow 119071, Russia.*

Substrate-mediated self-assembly is a strategy which exploits surface effects for ordering nanostructures on solids making them suitable for the integration with modern planar technologies in chemical sensing, optics, molecular electronics and catalysis. Surface-directed assembly of molecules and nanosized objects offers a labile platform for tailoring solid surfaces with well-defined supramolecular and hybrid assemblies presenting various functionalities. Herein, we summarize our achievements in this field to discuss several examples enlightening the application of this concept for the fabrication of hybrid supramolecular structures: 1) hierarchically assembled “double planes” of non-polymerized nucleotides on the synthetic receptor templates (Figure *a*)<sup>1,2</sup>, 2) ultrathin films of organic chromophores with plasmon-enhanced optical absorption (Figure *b*),<sup>3,4</sup> 3) porphyrin-based metal-organic frameworks on 2D layered templates such as rare-earth layered hydroxide and graphene oxide (Figure *c*), and 4) seeded crystallization of 1D supramolecular conducting wires assembled from double-decker phthalocyanines (Figure *d*).



## **Acknowledgment**

The financial support came from RFBR (grants № 16-03-00499/16) and RSF (grant №16-13-10512).

## **References**

- 1 Turygin D. S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 534.
- 2 Zvyagina A. I. et al. *J.Mater. Chem. C.* 2018, **6**, 1413.
- 3 Zvyagina A. I. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2016, V. 509. P. 376.
4. Meshkov I. N. et al. *Langmuir.* 2018 DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b04384

# ОКТАЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ С ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>

*Знойко С.А., Петлина А.И., Михайлова А.И., Филиппова А.А., Вашурин А.С.  
Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.*

Для использования тетрапиррольных соединений в фотодинамической терапии необходимо получить соединения с заданными свойствами, такими как: наличие в молекуле как гидрофильной, так и гидрофобной части, максимума поглощения при 630-730 нм, который входит в так называемое "терапевтическое окно", интенсивной флуоресценции и/или высокого квантового выхода синглетного кислорода. Поэтому перспективными выглядят фталоцианины с сульфанилфенильными фрагментами, наличие которых на периферии фталоцианиновой молекулы вызывает батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения в ЭСП. Кроме того, известно, что наличие в макроциклическом ядре атома алюминия приводит к дополнительному смещению Q полосы в область больших длин волн и придает производным фталоцианина выраженные люминесцентные свойства.

При этом следует отметить, что в литературе представлены данные относительно либо тетразамещенных фталоцианинов с тиофенильными группами, либо октазамещенными производными металлофталоцианинов, содержащими восемь одинаковых заместителей, не способных растворяться в воде.

Нами получены водорастворимые представители ряда окта-4,5-(фенилсульфанил)замещенных фталоцианинов, а именно – сульфо- и карбоксипроизводные этих соединений, как с одинаковыми заместителями, так и сочетающие нитро- и 4-карбоксифенилсульфанильные фрагменты. Эти соединения растворяются в воде и водно-щелочных средах, проявляют удовлетворительные каталитические и спектрально-люминесцентные, а также красящие свойства.

Поэтому, представляет интерес синтез не представленных в литературе новых водо- и органорастворимых производных фенилсульфанилфталоцианина и их комплексов с различными металлами (в частности, с цинком, алюминием, кобальтом, медью и т.д.), а также смешано-замещенных производных, содержащих на периферии наряду с фенилсульфанильными группами (незамещенными, сульфо- и карбоксизамещенными) фрагменты малых азотсодержащих гетероциклов или нитрогруппы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017.

# НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>

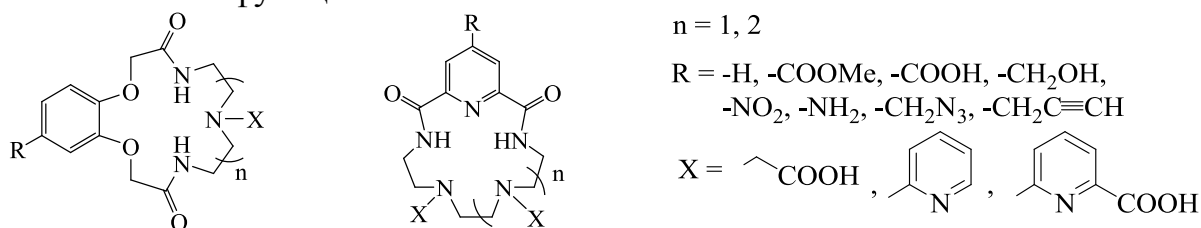
А.Д. Зубенко<sup>1</sup>, Б.В. Егорова<sup>2</sup>, О.А. Федорова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия,  
Москва, ул. Вавилова, 28

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,  
Ленинские горы, 1

Синтез и исследование свойств новых комплексонов, способных эффективно связывать катионы металлов, является крайне актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и практическое значение. Важной задачей является получение лигандов, демонстрирующих высокую селективность, быструю скорость и мягкие условия комплексообразования, а также достаточную термодинамическую и кинетическую устойчивость комплексов.

Идея данной работы заключается в получении комплексонов на основе азакраун-соединений, имеющих в своем составе ароматический фрагмент. Такая структура обеспечивает быструю координацию катиона и удобна для создания более сложных функциональных систем.



Нами был осуществлен синтез различных бензо- и пиридинсодержащих азакраун-соединений. Исследование полученных соединений позволило выявить особенности комплексообразования с катионами  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ac^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  в водных растворах [1, 2]. В результате работы установлено, что пиридинсодержащий макроцикл с тремя карбоксильными группами, демонстрирующий самые высокие константы устойчивости комплексов с  $Cu^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ , а также быструю скорость их образования и кинетическую инертность, является перспективным для использования в качестве компонента радиофармпрепаратов [3].

- [1] Y. Fedorov, O. Fedorova, A. Peregudov, S. Kalmykov, B. Egorova, D. Arkhipov, A. Zubenko, M. Oshchepkov, *J. Phys. Org. Chem.*, **2016**, 29, 244-250.
- [2] Yu.V. Fedorov, O.A. Fedorova, S.N. Kalmykov, M.S. Oshchepkov, Yu.V. Nelubina, D.E. Arkhipov, B.V. Egorova, A.D. Zubenko, *Polyhedron*, **2017**, 124, 229-236.
- [3] B.V. Egorova, E.V. Matazova, A.A. Mitrofanov, G.Y. Aleshin, A.L. Trigub, A.D. Zubenko, O.A. Fedorova, Y.V. Fedorov, S.N. Kalmykov, *Nuclear Medicine and Biology*, **2018**, 60, 1-10.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3 и гранта РНФ 16-13-10226.

# НОВОЕ КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ БРОМИДА МЕДИ (II) НА ОСНОВЕ БИСПИДИН-ЗАМЕЩЕННОГО 14-АЗАКРАУН-4 ЭФИРА

В.Б. Кварталов<sup>1,2</sup>, А.М. Антипин<sup>1,2</sup>, Н.М. Колядина<sup>3</sup>, Ле Туан Ань<sup>4</sup>

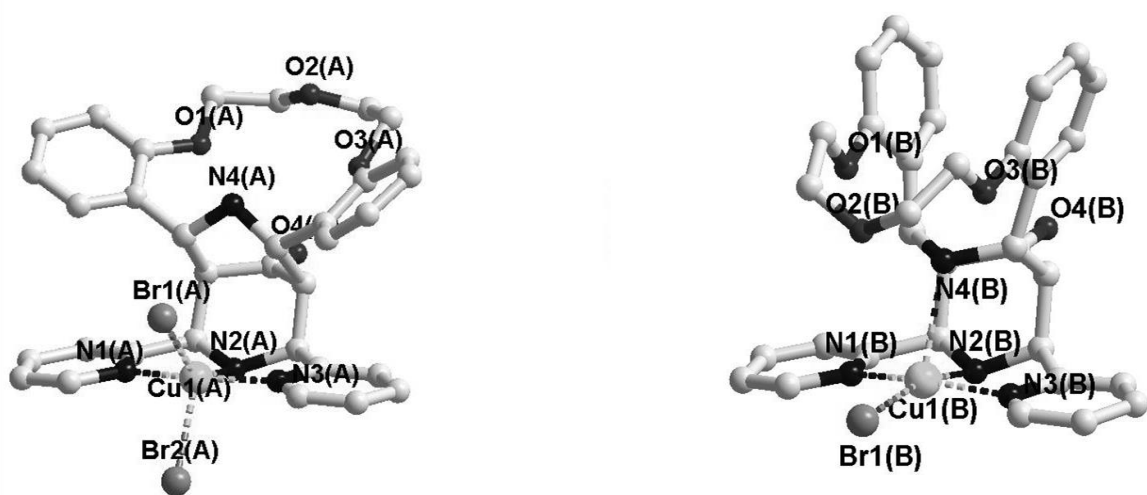
<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский пр., 59

<sup>2</sup> НИЦ "Курчатовский институт", Москва, пл. Академика Курчатова, 1

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов, Москва,  
ул. Миклухо-Маклая, 6

<sup>4</sup> Вьетнамский национальный университет, Ханой, .19 Ле Тан Тонг, 19  
e-mail: kvartalov@gmail.com

Получено новое комплексное соединение на базе дипиридил-замещенного биспидиноазакраун-эфира с бромидом меди (II). Установлено, что, как и в ранее изученном нами координационном соединении перхлората меди(II) [1], координационный полиэдр атома Cu(II) представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду. Данные РСА показали, что кристалл состоит из двух независимых молекул, отличающихся по химическому составу и конформации макроциклических фрагментов. Также их нельзя отнести к биядерным ассоциатам (минимальные расстояния между ними ~5 Å). Молекулы имеют схожие основные черты (рис а, б), однако способ координации атома меди(II) меняет дентатность лиганда с N,N,N,-тридентатного *A*, и N,N,N,N-тетрадентатного для *B*. Вершины тетрагональной пирамиды занимают 3 атома азота и 2 атома брома для молекулы *A* и 4 атома азота и атом брома для *B*. Важную роль в стабилизации молекул играют внутримолекулярные водородные связи.



Молекулы комплексного соединения А и В

1. Sokol V.I., Kvartalov V.B., Kolyadina N.M. et al. // Russ.J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1094.

# THEORETICAL ESTIMATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS: HOW FAR CAN WE PREDICT?

Olga Klimchuk

*Laboratoire de Chémoinformatique, UMR 7140 CNRS, Université de Strasbourg,  
France*

*4, rue B. Pascal, Strasbourg, o.klimchuk@unistra.fr*

Ionic liquids (IL) have received a great attention due to their green and tunable properties. The negligible vapor pressures allow for their potential use as an alternative for organic volatile solvents. Careful choice of cation / anion combination permits fabrication of ILs with physical and chemical properties well fitted to a specific problem. According to some estimations (Katritzky et al., *JCICS*, 2002, 42, 225-231), there exist approximately  $10^{18}$  combinations of ions that could lead to useful ionic liquids. Thus, there is a clear necessity to develop predictive computational tools allowing one to design new IL possessing desirable properties. At the same time, numerous theoretical studies of different physical properties of IL lead to the models with poor predictive performance whatever molecular descriptors or machine-learning methods were used. Thus, prediction error (RMSE) found in recent studies was about  $38^\circ$  for melting point, 70 cP for viscosity and 2.5 mS/cm for conductivity. On the other hand, our analysis of experimental data demonstrates that they are strongly affected by following factors: impurities, water absorption, temperature and complexity of solid state structure (glass/crystal variation, polymorphs). Small variation of these factors may lead to significant changes of studied physical properties. This explains high values of inter-laboratory error for melting point, viscosity and conductivity reported in the literature. Thus, further progress in IL modeling depends on the way how these factors are accounted for.

## References.

Denis A. Ivanov, Nikolai Kh. Petrov, Olga Klimchuk, Isabelle Billard, *Chemical Physics Letters*, 2012; **551**, 111–114

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С 10-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)-5,15-(ДИАРИЛ)ПОРФИРИНАМИ<sup>1</sup>

Коновалов М.А.<sup>1</sup>, Волостных М. В.<sup>1</sup>, Синельщикова А.А.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>1</sup>  
Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>, Лемен А.Г.<sup>3</sup>

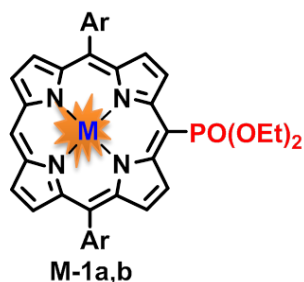
<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31-4, 119071 Москва, Россия; E-mail: [marinavolostnykh@gmail.com](mailto:marinavolostnykh@gmail.com)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия; E-mail: [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

<sup>3</sup>Université de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Порфирилаты Pt(II) и Pd(II) широко используются в качестве люминофоров в оптических сенсорах на молекулярный кислород. Присутствие тяжелого атома в порфириновом комплексе приводит к увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии возбужденного синглетного состояния в триплетное и появлению высокочувствительной к молекулярному кислороду фосфоресценции при комнатной температуре.

Ранее нами была получена серия мезо-фосфорилпорфирилатов A<sub>2</sub>B-типа, которые могут быть интересны для разработки сенсоров на кислород [1]. Химическая модификация диэтоксифосфорильной группы в этих молекулах позволяет получать не только водорастворимые производные, но и соединения, содержащие якорные группы для последующей прививки на поверхность оксидов металлов.



M: Pt(II); Pd(II)

Ar: 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a); 4-MeCO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b)

В настоящей работе получены комплексы Pd(II) и Pt(II) с 10-(диэтоксифосфорил)-5,15-(диарил)порфиринами **M-1a,b** (Рисунок). Соединения охарактеризованы методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P, ИК-спектроскопии. Структура комплексов **Pt-1b** и **Pd-1b** подтверждена методом монокристаллического РСА. Показано, что в отсутствие кислорода комплексы обладают люминесценцией в толуоле ( $\lambda_{\text{флуор.}}$  = 562 и 613 нм,  $\lambda_{\text{фосфор.}}$  = 696 нм (**Pd-1a**);  $\lambda_{\text{флуор.}}$  = 561 и 609 нм,  $\lambda_{\text{фосфор.}}$  = 692 нм (**Pd-1b**);  $\lambda_{\text{фосфор.}}$  = 671 нм (**Pt-1a**);  $\lambda_{\text{фосфор.}}$  = 672 нм (**Pt-1b**)). В присутствии молекулярного кислорода происходит тушение фосфоресценции всех изученных комплексов.

[1] Enakieva Yu.Yu., Michalak J., Abdulaeva I.A., Volostnykh M.V., Stern C., Guillard R., Bessmertnykh-Lemeune A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. and Kadish K.M. //Eur. J. Org. Chem. 2016. №28. P. 4881–4892.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Французско-Российской лаборатории "LAMREM" при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-00734).

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ<sup>1</sup>

Костикова Г.В., Мальцева И.Е., Краснова О.Г., Жилов В.И.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина Российской Академии Наук,  
Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4; E-mail: olenka.daffy@mail.ru*

Ранее была предложена принципиальная технологическая схема и разработан экстракционный процесс разделения изотопов лития на каскаде центробежных экстракторов, включающем: экстракционную часть (насыщение экстрагента хлоридом лития до его равновесной концентрации), разделительную часть (процесс разделения изотопов), и реэкстракционную часть (реэкстракция хлорида лития водой и его возврат в разделительную часть каскада).

Для проведения процесса концентрирования потока хлорида лития, выходящего из разделительной части экстракционного каскада и используемого для насыщения экстрагента перед подачей его в разделительную часть, был разработан и собран выпарной аппарат, состоящий из четырехгорлой колбы, колбонагревателя, двух холодильников и термостата. В колбу для упаривания поступал 8-9 М LiCl. Получаемый водный дистиллят через холодильник с внутренним охлаждением поступал в промежуточную емкость, откуда его часть перистальтическим насосом подавалась на проведение процесса реэкстракции. Упаренный раствор (12-13 М LiCl) перистальтическим насосом через холодильник с внешним охлаждением подавался на операцию насыщения экстрагента. Оставшийся дистиллят поступал во вторую промежуточную емкость, где смешивался с потоком хлорида лития, выходящим после проведения операции насыщения экстрагента, и перистальтическим насосом снова подавался в нагреваемую колбу.

Содержание лития в получаемом дистилляте не превышало 50 ppb, что свидетельствует о возможности его использования для проведения процесса реэкстракции.

В лабораторных условиях в делительных воронках было проведено моделирование процесса насыщения экстрагента (1М Б15К5 в хлороформе) хлоридом лития (12,3 М LiCl) на 5 противоточных ступенях (экстракционная часть каскада) при соотношении объемов фаз О:В=20:1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что возможно уменьшение экстракционных ступеней до 3. Не достаточно высокая концентрация хлорида лития в выходящем экстракте может быть увеличена путем повышения концентрации экстрагента в органической фазе.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286).

## COORDINATION OF LANTHANIDE IONS WITH A CROWN TETRAPHENYLPORPHYRIN IN MECN

V.E. Kotsuba, N.M. Kolyadina

*RUDN University, 6 Mikluho-Maklaya st., Moscow; E-mail: vasilyk@yandex.ru*

Coordination chemistry of lanthanides is related to a wide range of practical applications, from photodynamic cancer therapy to organic LEDs. We studied the reactions of a crown tetraphenylporphyrin with a number of trivalent lanthanide ions in absence and in presence of TFA and methanesulfonic acid. Acetonitrile was selected as the medium. The experimental data shows that complex formation depends on the order of mixing of the reactants. When Ln ions are introduced to a solution containing N-protonated crown-porphyrin, swift metallation of the central core takes place. However, if a neutral solution of the macrocycle and Ln salt is prepared, no significant changes in the UV-vis spectra occur, even after acidification. The above allows one to conclude that strong Ln-O coordination bonds are formed in neutral media, however the relative flexibility of the crown subunits causes this interaction not to cause a major influence on the geometry and hence the aromaticity of the porphyrin core. In the acidic media, however, the central core is pre-organized for Ln insertion. Further studies have shown different affinity of the ligand to Ln cations, the highest and the formation of supramolecular aggregates with spectral properties not typical for the known ones of Ln porphyrinates. The preliminary data shows that crown oxygens are involved in the construction of some interesting supramolecular systems.



# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ B15K5 В ХЛОРОФОРМЕ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С ЗАМЕЩЕННЫМИ УКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ<sup>1</sup>

О.Г. Краснова, Г.В. Костикова, В.И. Жилов

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,*

*Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4; E-mail: olenka.daffy@mail.ru*

В последние годы исследователи во всем мире проявляют большой интерес к краун-эфирам и их открытоцепным аналогам для использования в процессах селективного извлечения ценных элементов. При анализе литературы было найдено, что для повышения эффективности выделения различных металлов в экстракционную систему вводят трихлорацетат-анион. Для объяснения этого явления, нами было проведено изучение процессов комплексообразования в экстракционных системах, содержащих уксусную (УК), метилуксусную (МУК), монохлоруксусную (МХУК), дихлоруксусную (ДХУК), трихлоруксусную (ТХУК) кислоты и бензо-15-краун-5 (B15K5) в хлороформе.

Были получены изотермы экстракции рассматриваемых кислот 1М B15K5 в хлороформе. Экстрагируемость кислот возрастает в ряду МУК<УК<МХУК<ДХУК<ТХУК. Для определения вклада «холостой» экстракции в процесс перехода кислот в органическую фазу были сняты изотермы экстракции кислот хлороформом. Максимальная экстрагируемость в этом случае наблюдается для ТХУК и УК. Совпадение изотерм экстракции МУК краун-эфиром и хлороформом свидетельствует о том, что краун-эфир не образует комплексов с МУК.

Для определения состава экстрагируемого соединения были рассчитаны логарифмические зависимости величин коэффициентов распределения (D) кислот от концентрации B15K5 в хлороформе за вычетом вклада «холостой» экстракции. Для разбавленных растворов кислот (около 1М) зависимости имеют вид параллельных прямых с тангенсом угла наклона близким к 1, что свидетельствует о соотношении B15K5: кислота в экстрагируемом соединении 1:1. Для более концентрированных растворов кислот (>2М) угол наклона этих прямых изменяется, что может указывать на изменение состава экстрагируемых комплексов в зависимости от концентрации кислоты в исходном водном растворе.

При длительной выдержке экстрактов МХУК и ТХУК на воздухе были получены кристаллы, структура которых определена методом РСА. В обоих случаях координация молекул кислоты краун-эфиром осуществляется через молекулы воды, водороды которых координированы к кислородам эфирного кольца.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286).

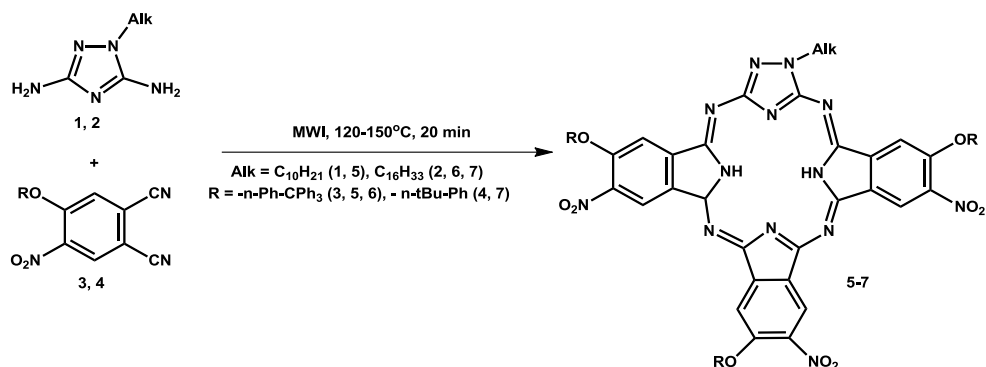
# МИКРОВОЛНОВАЯ ИНИЦИАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 1-АЛКИЛ-1,2,4- ТРИАЗОЛА<sup>1</sup>

Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Койфман О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.

Из литературы известно, что алкилпроизводные азотсодержащих гетероциклов находят широкое применение в создании устройств, работающих на жидких кристаллах, а также в качестве различных антимикробных препаратов.

Ранее нами синтезированы 1N-алкилпроизводные 3,5-диамино-1,2,4-триазола **1** и **2**, которые наряду со способностью образовывать жидкокристаллические супрамолекулярные агрегаты проявляют выраженную антибактериальную активность в отношении патогенной микрофлоры. Анализ результатов экспериментального и теоретического исследования синтезированных мезогенов и проявление антимикробной активности у полученных гетероциклических соединений делает их перспективными объектами для синтеза функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.



Используя микроволновую инициализацию, нами были синтезированы новые представители макрогетероциклических соединений **5-7**. Данный метод позволил существенно сократить время синтеза с 72 часов до 20 минут, и увеличить выход целевого продукта с 23-35 %, который приводится для подобных соединений в литературе, до 53-57 %. Соединения, полученные данным методом, не требовали дополнительной очистки методом колоночной хроматографии и экстракции в аппарате Сокслета. Строение макрогетероциклов доказано с помощью современных физико-химических методов исследования.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-23-00204П.

# СБОРКА ПЛАНАРНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА<sup>1</sup>

А.П. Кутенина, А.И. Звягина, О.А. Райтман, В.В. Арсланов, М.А. Калинина  
*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, pcss\_lab@mail.ru*

Металл-органические каркасы (МОК) на основе порфиринов объединяют такие свойства как устойчивость и структурное и функциональное разнообразие в единой самоорганизованной пористой структуре, что предоставляет широкие возможности для интеграции таких систем в качестве элементов оптоэлектронных устройств, катализаторов, и, прежде всего, хемо- и биосенсоров. Интеграция МОК в сенсорные устройства требует разработки методов их иммобилизации на поверхности различных твердых носителей.

Цель данной работы заключалась в разработке подхода к сборке планарного ансамбля МОК на основе тетракарбоксил-порфирирата цинка на твердых подложках (ПОВМОК) различной природы (стекло, золото) и исследование сенсорных свойств полученных структур. Для однородного роста ПОВМОК в первую очередь необходимо обеспечить хорошее взаимодействие между нижним слоем порфирина и подложкой. В данной работе эта проблема решена с помощью самоорганизованных монослоев (САМ) амин-замещенных силанов и тиолов. Сборку ПОВМОК проводили путем последовательного погружения подложки с предварительно сформированным САМ в растворы ацетата цинка и порфирина. По данным УФ-видимой спектроскопии интенсивность поглощения ПОВМОК изменяется линейно с числом перенесенных слоев, что свидетельствует о последовательном равномерном увеличении количества нанесенного материала. В то же время полученный ПОВМОК обладает высокой степенью кристалличности, которой отвечают хорошо разрешенные наборы пиков в дифрактограммах. Исследование сенсорных свойств ПОВМОК по отношению к токсичным ароматическим анионам (нитрофенолу), нуклеотидам (АМФ) и нуклеоснованиям (аденин) с помощью спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса показало, что ПОВМОК способен связывать аденин и его производное АМФ, но не взаимодействует с нитрофенолом. Эти результаты позволяют заключить, что связывание АМФ осуществляется за счет взаимодействия аминогруппы аденинового фрагмента с ПОВМОК. Совокупность полученных данных свидетельствует об успешности стратегии функционализации поверхности за счет САМ тиолов и силанов для обеспечения равномерного заполнения подложки компонентами ПОВМОК и его закрепления на темплатном слое. Чувствительность порфириновых ПОВМОК к органическим анионам, содержащим аминогруппы, открывает перспективы использования таких покрытий для связывания нейромедиаторов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ №16-29-05272\_офи\_м.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК КОМПЛЕКСОНОВ ДВУХЦЕПОЧЕЧНОЙ ДНК<sup>1</sup>

А.Ю. Лебедева, М.А. Устимова, О.А. Федорова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, д. 28;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Миусская пл., 9;  
E-mail: annabell\_li@mail.ru*

Стириловые красители – один из наиболее широко используемых классов красителей. Они обладают уникальными оптическими свойствами, а реакции их получения сравнительно просты. Изучение закономерностей взаимодействия органических молекул с ДНК представляет значительный интерес с точки зрения медицины и биологических исследований. Подобные исследования помогают понять механизм действия лекарственных препаратов, а также способствуют созданию широкого круга флуоресцентных маркеров для визуализации биологических объектов в методах флуоресцентной микроскопии, гель-электрофореза, цитометрии и др.

В данной работе были подобраны оптимальные условия синтеза и получен ряд новых бисстириловых красителей, в которых стириловые фрагменты связаны между собой алкильным линкером и располагаются относительно друг друга как «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту» (Схема 1). Структуры полученных соединений были подтверждены методами масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

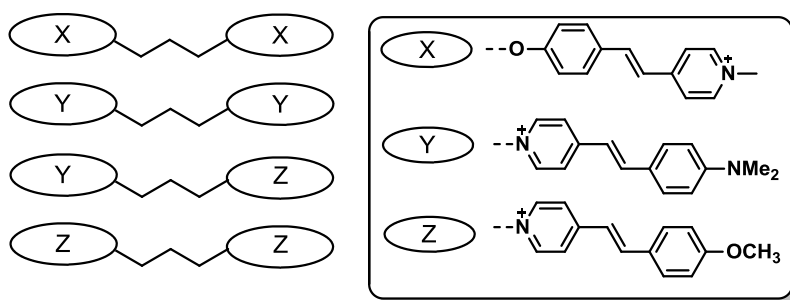


Схема 1

Положительно заряженные гетероароматические фрагменты обеспечивают координацию молекулы красителя с ДНК. Для оценки такого связывания красителей с двухцепочечной ДНК тимуса теленка в буферном растворе (рН = 7) нами были проведены исследования с использованием методов оптической спектроскопии и кругового дихроизма.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00971 мол\_а.).

# КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ: ФОТОРЕАКЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ И КРИСТАЛЛАХ

Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>, Александрова Н.А.<sup>1</sup>, Лач Е.А.<sup>1,2</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Громов С.П.<sup>1,2</sup>

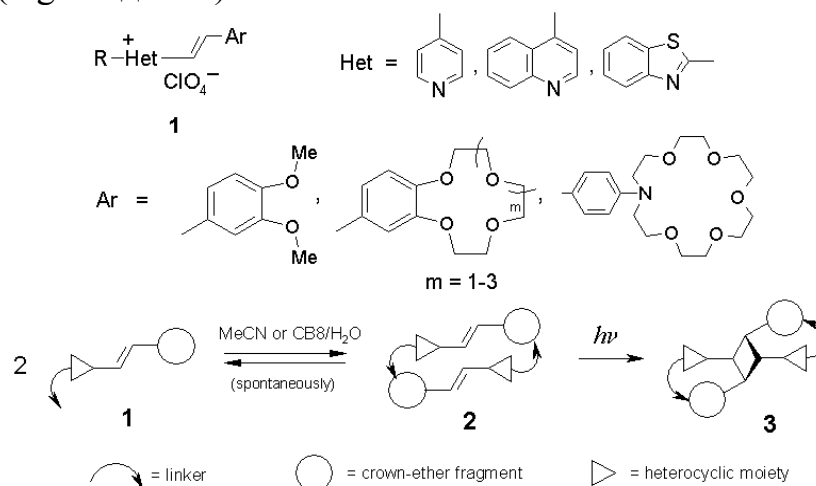
<sup>1</sup>ЦФ РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (ГУ), Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия

lobova\_n\_a@mail.ru

Были получен ряд стироловых красителей **1**, содержащих краун-эфирный фрагмент и линкеры различных свойств в составе *N*-заместителя гетероциклического остатка. Было обнаружено, что красители **1** могут спонтанно образовывать димерные комплексы **2** псевдоциклической структуры по типу «голова-к-хвосту» как в твердом состоянии, так и в растворах благодаря множественным супрамолекулярным взаимодействиям. Константы димеризации для красителей **1** были оценены методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования в MeCN-*d*<sub>3</sub> (log*K*<sub>d</sub> до 8.0), а также константы комплексообразования в D<sub>2</sub>O в присутствии кукурбит[8]урилы (log*K*<sub>2:1</sub> до 4.1).



Облучение димерных комплексов **2** видимым светом в растворах, тонких поликристаллических пленках и монокристаллах вызывает стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана **3**. Вероятность протекания реакции фотоциклоприсоединения и её квантовый выход определяются стерическим объёмом заместителя в арильном фрагменте, природой гетероциклического остатка и свойствами *N*-заместителя в красителях **1**. Структуры **1-3** были изучены методами РСА и ЯМР-спектроскопии и электронной спектроскопии.<sup>1,2</sup> Димерные комплексы **2** могут быть использованы в системах оптической записи информации.

1. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Dmitrieva S.N., Strelenko Yu.A., Howard J. A.K., *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 11416.

2. Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Dmitrieva S.N., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P., *J. Phys. Chem. A.*, 2015, **119**, 13025.

# Ж-АГРЕГАТЫ КАК ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ ОСИД-УСТРОЙСТВ

Д.А. Лыпенко, С.И. Позин, Е.И. Мальцев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,

119071, Москва, Ленинский просп. д. 31, к. 4; e-mail: dalypenko@gmail.com

С точки зрения органической электроники Ж-агрегаты являются привлекательными объектами. Впервые композиты Ж-агрегаты/полимер были использованы в качестве электролюминесцентного (ЭЛ) слоя в органических светоизлучающих (ОСИД) устройствах около 20 лет назад [1]. Недостатком таких устройств является достаточно быстрая деградация Ж-агрегатов в светоизлучающем слое. Однако можно рассмотреть использование композитов Ж-агрегаты/полимер в качестве зарядово-транспортных слоёв.

В этом сообщении мы представляем результаты исследования композита Ж-агрегаты/полимер в качестве дырочно-транспортного слоя (ДТС). Был выбран краситель CD-17 (рис. 1а), т.к. он заметно превосходит по фотостабильности аналогичные красители, благодаря включению участка полиметиновой цепи в цикл [2]. В качестве матрицы для Ж-агрегатов использовался водорастворимый комплекс полианилина (ПАН). Наличие Ж-агрегатов в слое контролировалось по спектрам поглощения. В качестве светоизлучающего слоя был выбран полимер Super Yellow (SY), уровень ВЗМО которого соответствует уровню ВЗМО Ж-агрегатов.

Была изготовлена серия ОСИД-устройств с различным содержанием Ж-агрегатов в ДТС (рис.1б), при этом ЭЛ характеристики образцов слабо зависели от концентрации в диапазоне 0-10% масс. Максимальная яркость и эффективность достигали  $20 \times 10^3$  кд/м<sup>2</sup> и 4 лм/Вт, соответственно. Было обнаружено влияние Ж-агрегатов на стабильность работы ОСИД, так при введении в ДТС 5% Ж-агрегатов время снижения яркости в 2 раза ( $T_{50\%}$ ) увеличилось в 5-10 раз. Этот эффект не был случайным, он воспроизводился от образца к образцу. Мы полагаем, что нанофаза Ж-агрегатов препятствует электродеградации зарядово-транспортной полимерной матрицы.

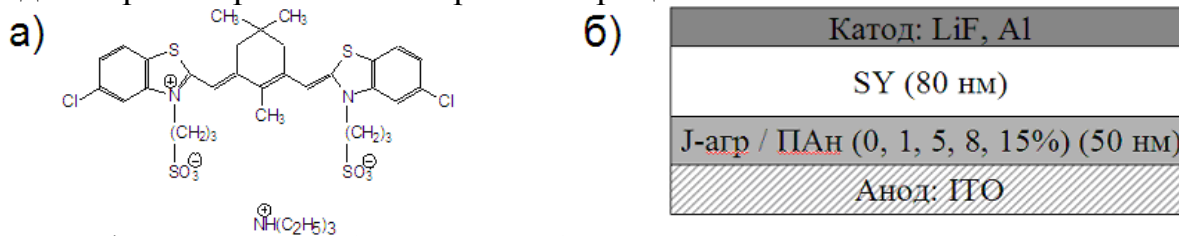


Рис. 1. а) формула CD-17, б) структура ОСИД.

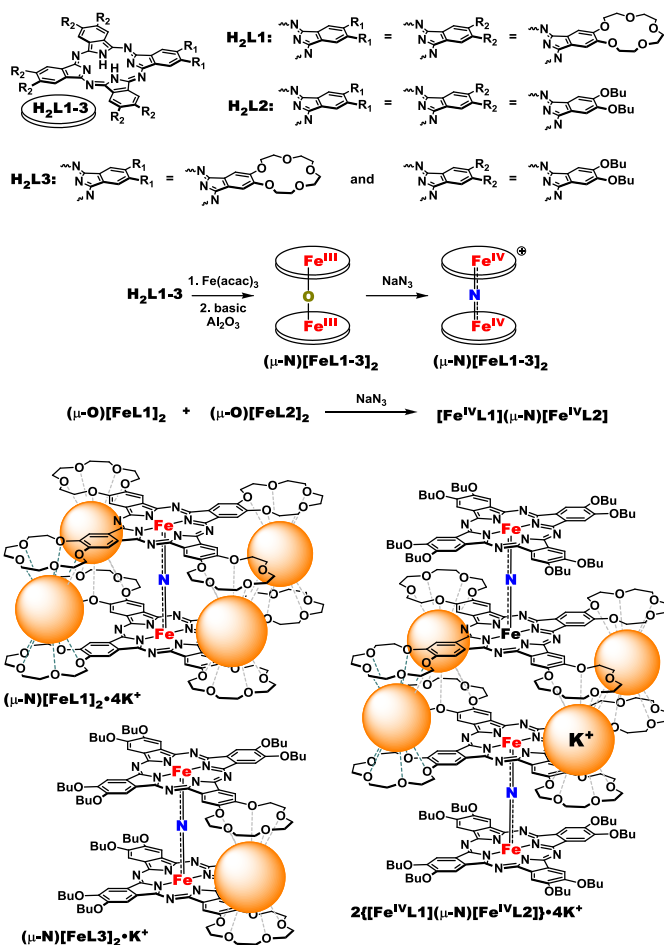
## Литература:

- [1] E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, B.I. Shapiro, M.A. Brusentseva, G. Milburn, J. Wright, A. Hendriksen, V.I. Berendyaev, B. Kotov, A.V. Vannikov. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1896-1898.  
[2] J. Wenus, S. Ceccarelli, D.G. Lidzey, A.I. Tolmachev, J.L. Slominskii, J.L. Bricks. Organic Electronics 8 (2007) 120-126.

# КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЕ $\mu$ -НИТРИДО-БИСФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЖЕЛЕЗА(IV) – КАТАЛИЗАТОРЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ АКТИВНОСТЬЮ<sup>1</sup>

А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>, А.Б. Сорокин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, стр.4, Москва; <sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр.31, Москва. <sup>3</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), Villeurbanne, France. E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com



Молекулярные переключатели – бистабильные соединения, в которых возможен управляемый и обратимый переход между двумя и более устойчивыми формами под действием внешних факторов. Широкое использование тетрапиррольных соединений – порфиринов и фталоцианинов в создании молекулярных переключателей обусловлено тем, что переход между их состояниями приводит к детектируемому отклику – изменению их физико-химических свойств. В то время, как управление оптическими и свойствами таких соединений изучено достаточно широко, молекулярные переключатели с управляемыми каталитическими свойствами исследованы в меньшей степени.

В докладе будет представлен обзор современных достижений в области создания каталитически-активных молекулярных переключателей. В частности, будут рассмотрены каталитические системы на основе  $\mu$ -нитридо-бисфталоцианинатов железа(IV) – гомолептических комплексов  $(\mu\text{-N})[\text{FeL1-3}]_2$ , а также гетеролептического комплекса  $[\text{FeL1}](\mu\text{-N})[\text{FeL2}]_2$ .

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (№ МК-141.2017.3).

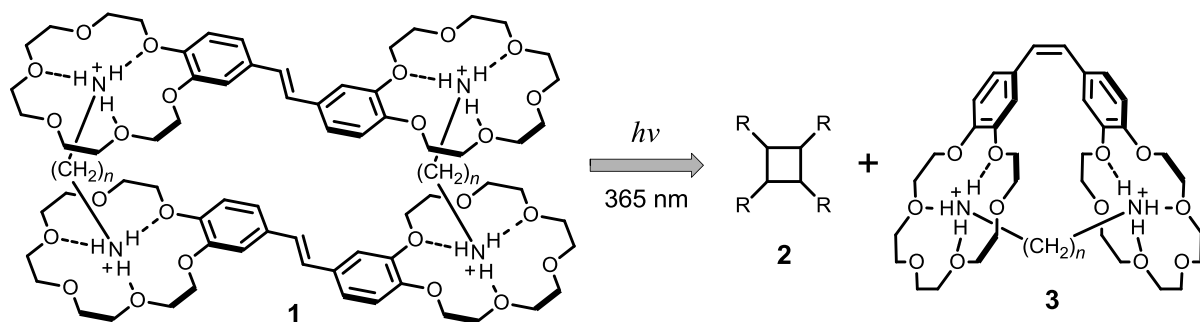
# САМОСБОРКА ПОСРЕДСТВОМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(18-КРАУН-6)СТИЛЬБЕНА С ИОНАМИ АЛКАНДИАММОНИЯ<sup>1</sup>

Т.П. Мартьянов<sup>1,2</sup>, Е.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, А.И. Ведерников<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Академика Семенов, 1; E-mail: martyanov.t@gmail.com

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, ул. Новаторов, 7-А; E-mail: spgromov@mail.ru

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) олефинов широко используется в органической химии, включая синтез биологически активных веществ и природных соединений. Межмолекулярные реакции ФЦП в растворе, как правило, малоэффективны и приводят к образованию нескольких изомеров циклобутана. Одним из методов увеличения селективности и эффективности этой фотореакции является самосборка олефиновых компонентов посредством нековалентных взаимодействий.



R + R = two benzo-18-crown-6 ether residues +  ${}^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$

$\varphi_{\text{PCA}}$  varies from 0.02 ( $n = 6$ ) to 0.27 ( $n = 2$ );  $\varphi_{E-Z}$  varies from 0.12 ( $n = 6$ ) to 0.06 ( $n = 2$ )

Нами было показано, что (*E*)-бис(18-краун-6)стильбен в растворе способен связывать ионы алкандиаммония  ${}^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  ( $n = 2-6$ ) с образованием биспсевдосэндвичевых комплексов **1**. Комплексообразование активирует реакцию ФЦП, которая даёт преимущественно *rctt*-изомер 1,2,3,4-тетракис(бензо-18-краун-6)циклобутана **2**. С уменьшением длины полиметиленового мостика в биспсевдосэндвичевом комплексе **1** квантовый выход супрамолекулярной реакции ФЦП увеличивается с 0.02 до 0.27. В то же время квантовый выход конкурирующей реакции *E-Z*-фотоизомеризации уменьшается с 0.12 до 0.06. Доказано, что *Z*-изомер бискраунстильбена образует с дикатионами  $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  ( $n = 2-6$ ) псевдоциклические комплексы состава 1:1 (**3**).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-00076).



# КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ МЕЗО-ТЕТРА(3-ПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ $\text{InP@ZnS}$ <sup>1</sup>

Е.Г.Мартьянова

*Институт проблем химической физики,  
Черноголовка, пр. академика Семёнова, 1; E-mail: elena1@icp.ac.ru*

В данной работе показано, что кинетика адсорбции мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (ТРур) на поверхность коллоидных квантовых точек  $\text{InP@ZnS}$  (КТ) в растворах хлороформа, регистрируемая по тушению люминесценции КТ, является логарифмической, что демонстрирует наличие широкого распределения энергий активации процесса. При адсорбции ТРур наблюдается два эффекта. Во-первых, bathochromic сдвиг полос поглощения и люминесценции красителя и увеличение времён жизни люминесценции ТРур. Во-вторых, имеет место Фёрстеровский перенос энергии от квантовой точки к молекулам красителя, что ведёт к тушению люминесценции КТ и разгоранию люминесценции ТРур. Перенос энергии в изучаемой системе подтверждается наличием полосы поглощения квантовых точек в спектре возбуждения люминесценции красителя и ростом люминесценции красителя во времени (рис.1). Анализ измерения времен жизни люминесценции адсорбированного ТРур и теоретическая оценка на основе формулы Фёрстера показывают, что тушение флуоресценции КТ целиком связано с безызлучательным переносом энергии.

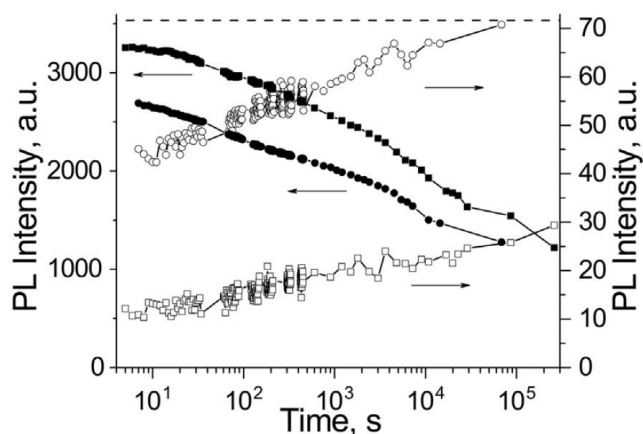


Рис. 1. Кинетика тушения люминесценции КТ на длине волны 511 нм (левая шкала) и разгорания люминесценции ТРур на длине волны 650 нм (правая шкала) для двух добавленных к раствору КТ объёмов ТРур (10 мкл квадраты и 30 мкл круги). Пунктирная линия сверху показывает люминесценцию КТ до добавления ТРур.

1. S.A. Tovstun, E.G. Martyanova, S.B. Brichkin, M.G. Spirin, V. Yu. Gak, A.V. Kozlov, V.F. Razumov. *Journal of Luminescence*. 2018. V. 200. P.151–157.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-01426.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МКОП НА ОСНОВЕ *n*-ТЕТРА-(4-КАРБОКСИ) ФЕНИЛ ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА (II)<sup>1</sup>

Моисеева К.Е.<sup>1</sup>, Головашова Е.С.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметьевский проспект, 109; E-mail: 13.06.mois.ksen@bk.ru

<sup>2</sup>Институт химии растворов Г.А.Крестова РАН, Иваново, Академическая улица, 1

Сегодня в научных кругах учёные-химики всё чаще употребляют словосочетание металлорганические координационные полимеры (МКОП), обладающие свойствами, полезными в широком спектре областей, таких как катализ, люминесценция, хранение, транспортировка и разделение газов. МКОП состоят из ионов металлов или кластеров, соединённых между собой жесткими органическими молекулами, таким образом, чтобы формировались 1,2,3-х мерные структуры [1].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств МКОП на основе *n*-тетра-4-карбокисфенил порфирина кобальта (II) с нонагидратом нитратом алюминия в качестве линкера. Предварительно порфирилат кобальта был подробно охарактеризован масс-спектрометрией, ИК -, и УФ - видимой спектроскопией.

Были изучены физико-химические свойства металлорганического координационного полимера с помощью ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа ДСК.

Дальнейшее исследование - применение полученного МКОП в качестве катализатора для окисления морины, аскорбиновой кислоты и β-каротина, так как известно, что МКОП обладают подходящими для данных целей физико-химическими свойствами: высокой пористостью, разнообразием металлов и функциональных групп, высокой термической стабильностью, а также большой площадью поверхности [2].

1. MacGillivray, L.R. Metal-Organic Frameworks: Design and Application / Editor by L.R. MacGillivray // Published by John Wiley. ISBN: 978-0-470-19556-7, 2010. – P. 368.
2. M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim. *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1196.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00456 мол\_а).

# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОЛИГОЛАКТИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНЫ: АГРЕГАЦИЯ С БЕЛКАМИ<sup>1</sup>

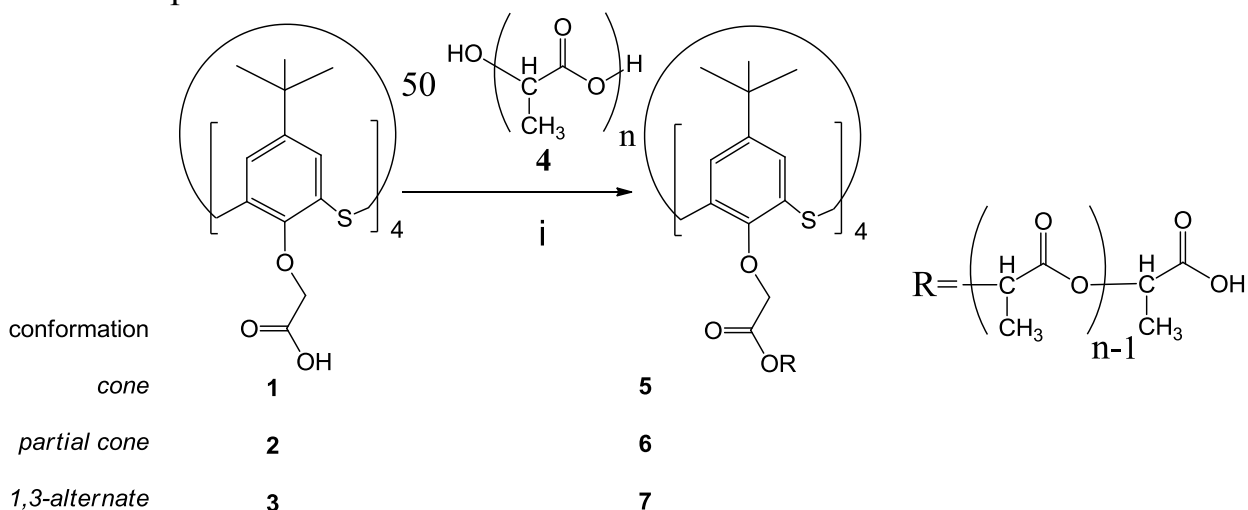
О.А. Мостовая, В.В. Горбачук, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,

Казань, Кремлёвская улица, 18; E-mail: olga.mostovaya@mail.ru

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают полимеры на основе молочной кислоты. Большой интерес к ним обусловлен их нетоксичностью, а также способностью к быстрой биodeградации по сравнению с полимерами на основе продуктов нефтепереработки [1]. Всё это открывает возможности для медицинского применения полилактидов в качестве биоразлагаемых средств доставки лекарств. Модификация олиголактидов различными другими фрагментами, как правило, кардинально меняет её свойства.

Функционализация тетракарбоксылных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена олиголактидными фрагментами привела к получению материалов, имеющих в водных растворах размеры нанометрового порядка, способные к связыванию ряда модельных белков (лизоцима, бычьего сывороточного альбумина и гемоглобина). Показано влияние структуры макроциклического фрагмента (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*) на константы связывания с изученными белками. Проведено сравнение аффинности полученных соединений и немодифицированного олиголактида по отношению к биополимерам.



[1]. D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), J. Polym. Env. 9 (2001), 63-84.

1 Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-00005).

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУБПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА БОРА(III)<sup>1</sup>

И.А. Никитин<sup>1</sup>, И.А. Скворцов<sup>1</sup>, П.А. Стужин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,  
НИИ химии Макрогетероциклических соединений,  
Иваново, Шереметевский проспект 7;  
E-mail: stuzhin@isuct.ru, 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 лигандом. Из-за своей структурной особенности (куполообразной формы), наличия и возможности замены аксиального лиганда и бензольных колец в периферических позициях 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 химии [1].

Гетероциклические аналоги SubPcs – субпорфиразины с аннелированными пиразиновыми гетероциклами практически не изучены и имеют лишь две публикации [2,3]. Нами путем циклотримеризации незамещенного пиразин-2,3-дикарбонитрила был впервые получен трипиразиносубпорфиразин бора с аксиальным атомом хлора (Pyz<sub>sub</sub>PABCl).

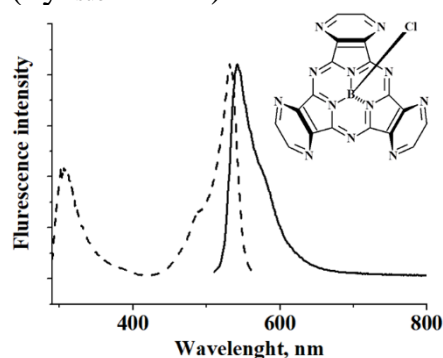


Рис. 1. Структурная формула Pyz<sub>sub</sub>PABCl, спектры возбуждения (пунктирная линия) и испускания (сплошная линия) флуоресценции

Строение макроцикла было установлено на основании масс-спектрометрии MALDI-TOF. Для полученного соединения были изучены спектрально-люминесцентные свойства и рассчитан квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_f = 0,15$ ). Более детальный анализ сравнительных характеристик также будет представлен в докладе.

1. Gotfredsen H., et al. *Chemistry-A European Journal*. **2017**. P. 16194-16198.
2. Munich R., et al. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **2016**. P. 1277-1283.
3. Seikel E. *Doctoral diss.* Philipps-Universitat Marburg, Marburg/Lahn. Germany. **2012**.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-13-01522).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СПИНОВЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ<sup>1</sup>

А.А. Павлов<sup>1</sup>, Д.Ю. Алешин<sup>2</sup>, С.А. Савкина<sup>1</sup>, А.С. Белов<sup>1</sup>, Н.Н. Ефимов<sup>3</sup>, Ю.В. Нелюбина<sup>1,3</sup>, М.А. Кискин<sup>3</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,3</sup>, В.В. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: pavlov@ineos.ac.ru*

<sup>2</sup>*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский просп., 31*

Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений науки является создание устройств высокоплотного хранения информации и квантовых компьютеров. Основным элементом этих устройств может быть спиновый переключатель – бистабильная молекулярная система, способная находиться в одном из двух спиновых состояний. К таким переключателям, например, относятся мономолекулярные магниты и соединения с температурно-индуцируемым спиновым переходом (спин-кроссовером).

Поскольку изменение спинового состояния молекулы влияет, главным образом, на магнитные свойства, основные методы изучения спиновых переключателей – магнитометрия и спектроскопия ЭПР. К сожалению, они до сих пор не получили широкого распространения в научных организациях России из-за необходимости использования дорогостоящего узкоспециализированного оборудования. В то же время более доступная спектроскопия ЯМР практически не применяется для изучения парамагнитных соединений, которыми являются спиновые переключатели, из-за сложностей в регистрации и интерпретации данных.

В докладе будет обсуждаться разрабатываемый нами подход использования спектроскопии ЯМР для изучения спиновых переключателей, в т.ч. для количественного определения основных характеристик мономолекулярных магнитов (величины барьера  $U$ ) и соединений со спин-кроссовером (заселенностей спиновых состояний в зависимости от температуры). В рамках предложенного подхода информацию о характеристиках описанных типов спиновых переключателей можно установить из анализа температурной зависимости наблюдаемых химических сдвигов.

---

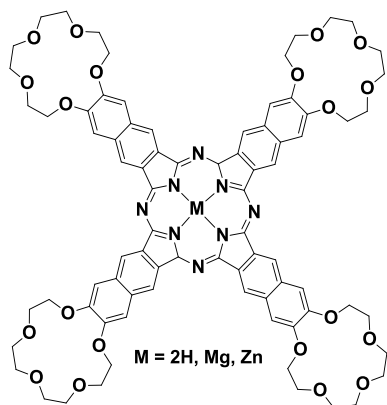
<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-2179.2017.3).

# УПРАВЛЕНИЕ АГРЕГАЦИЕЙ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ

М.А. Половкова<sup>1</sup>, Е.А. Сафонова<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия



Фталоцианины, обладающие поглощением в ближней ИК-области, являются перспективными компонентами материалов, применяемых в самых различных областях, таких как: фотодинамическая терапия (ФДТ), солнечная энергетика, нелинейная оптика. Один из наиболее эффективных способов сдвига полос поглощения в ближнюю ИК-область является расширение  $\pi$ -системы, т.е. переход к нафталоцианинам ( $H_2Nc$ ).

С другой стороны эти соединения склонны к самопроизвольной агрегации, и поиск способов управления данным процессом является весьма актуальной задачей. Как было ранее показано, введение краун-эфирных фрагментов в молекулу фталоцианина позволяет создавать на их основе супрамолекулярные ансамбли различной архитектуры, и таким образом, контролировать агрегацию.

В данной работе<sup>1</sup> представлены тетра-15-краун-5-нафталоцианин ( $H_2Nc$ ) и его комплексы с Mg(II) ( $MgNc$ ) и Zn(II) ( $ZnNc$ ). На примере данных соединений была показана возможность управления растворимостью за счет катион-индуцированной агрегации. Так, все три соединения практически не растворимы в стандартных органических растворителях, но в некоторых из них, например, в смесях  $CHCl_3$  с  $CH_3OH$  могут образовывать устойчивые суспензии. При добавлении солей калия к таким суспензиям образуются истинные растворы соответствующих кофациальных димеров. Причем, было показано, что скорость данного процесса зависит от металла-комплексобразователя и увеличивается в ряду  $MgNc < ZnNc < H_2Nc$ , что может быть связано с наличием двух и одного аксиальных лигандов у  $MgNc$  и  $ZnNc$  соответственно. Также стоит отметить, что при добавлении [2,2,2]-криптана к растворам димеров происходит переход к мономерным состояниям, которые становятся устойчивыми в такой системе.

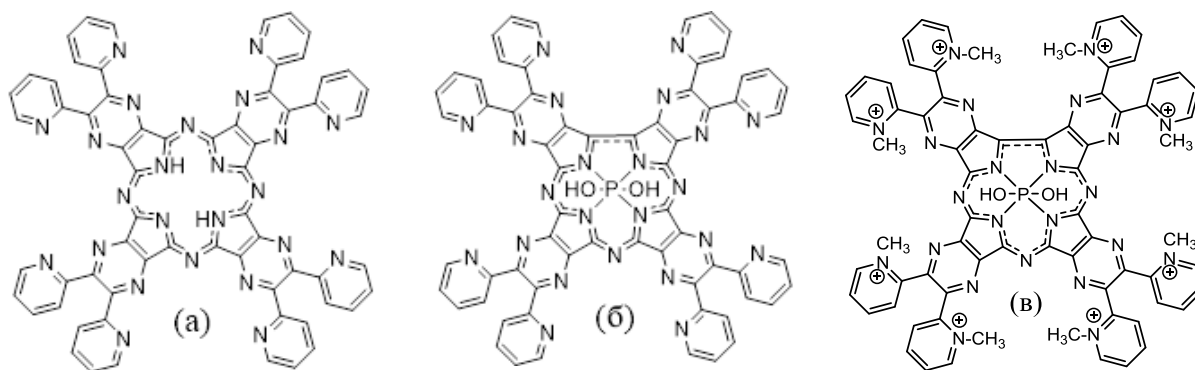
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-33-00887 мол\_а.

# СИНТЕЗ ТЕТРАКИС(5,6-ДИ(ПИРИДИЛ-2)ПИРАЗИНО)КОРРОЛАЗИНА И ЕГО КАТИОННОЙ ФОРМЫ<sup>1</sup>

Попов А.А., Сальников Д.С., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

[www.isuct.ru](http://www.isuct.ru)



Тетрапиразинопорфиразины (TPyzPz) и их комплексы активно изучаются в качестве перспективных фотосенсибилизаторов для ФДТ, например, полученные Эрколани с соотр. 2-пиридилзамещенный  $[\text{Py}_8\text{TPyzPzH}_2]$  (а) и его комплексы, а также их водорастворимые N-метилованные формы и мультиметаллические комплексы [1]. Ранее на примере фенил- и алкилзамещенных TPyzPz было показано, что в процессе комплексообразования с  $\text{PBr}_3$  в пиридине наблюдается сокращение макроцикла с образованием P(V) корролазинов [2]. Аналогично при взаимодействии  $[\text{Py}_8\text{TPyzPzH}_2]$  с  $\text{PBr}_3$  нами получен 2-пиридилзамещенный комплекс  $[(\text{Py}_8\text{TPyzCz})\text{P}(\text{OH})_2]$  (б). Он нерастворим в воде, ацетоне, ДХМ, ТГФ, но растворяется в пиридине, этаноле, ДМСО, ДМФА, а также в водных растворах кислот. Метилированием пиридиновых атомов азота под действием  $\text{CH}_3\text{I}$  в ДМФА получен водорастворимый катионный комплекс  $[(\text{PyCH}_3)^+_8\text{TPyzCz}]\text{P}(\text{OH})_2]$  (в). Определены спектрально-люминесцентные характеристики корролазинов б и в в различных средах. Методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР было доказано, что фосфор находится в  $sp^3d^2$ -гибридном состоянии и имеет две аксиальные -ОН группы, способные к кислотной ионизации. Для водного раствора катионной формы корролазина  $[(\text{PyCH}_3)^+_8\text{TPyzCz}]\text{P}(\text{OH})_2$  (в) были найдены  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , значения квантового выхода для водного и раствора ДМФА, а также установлено, что квантовый выход имеет обратную зависимость от величины pH раствора.

1. M.P. Donzello, C. Ercolani, V. Novakova, P. Zimcik, P.A. Stuzhin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 309, 107–179; *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 361, 1–73.
2. S.S. Ivanova, Y. Moryganova, M. Hamdoush, O.I. Koifman, D.S. Sal'nikov, P.A. Stuzhin, *J. PorphyrinsPhthalocyanines*, **2014**, 875–883.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-13-01522.

# ПЛАНАРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И АЛКИЛ-ПРОИЗВОДНОГО ПЕРИЛЕНА<sup>1</sup>

Алина К. Решетникова<sup>1</sup>, Александра И. Звягина<sup>1</sup>, Дмитрий А. Гришанов<sup>2</sup>, Владимир В. Арсланов<sup>1</sup>, Мария А. Калинина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

<sup>2</sup> ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Графен – двумерный материал, образованный  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, соединенными посредством сильных  $\sigma$ -связей, обеспечивающих высокую механическую прочность, и  $\pi$ -связей, образующих протяженную ароматическую систему. Благодаря такому строению, графен обладает уникальными физическими свойствами и активно используется в разработке электронных устройств, солнечных элементов, катализаторов. В то же время, из-за жесткой структуры графена возможность управлять его свойствами сильно ограничена. Объединение графена с полициклическими органическими молекулами может решить эту проблему за счет формирования гибридных систем, поведение которых определяется как свойствами каждого компонента, так и характером их взаимодействия. К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных планарным гибридам на основе графена и ароматических соединений, однако, до сих пор не разработан метод получения графеновых покрытий большой площади. Альтернативной стратегией создания покрытий на основе графеновых материалов является получение ультратонких слоев и монослоев оксида графена (ОГ) с последующим их восстановлением.

Таким образом, цель данной работы заключалась в получении планарной системы на основе изопентилдиимида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, адсорбированного на монослое восстановленного оксида графена (вОГ), и исследовании ее оптических свойств. Для получения монослоя вОГ был использован подход, основанный на переносе адсорбционного слоя ОГ, сформированного на межфазной границе масло/вода, на кварцевую подложку и последующем его восстановлении с помощью микроволнового нагрева. Гибридную систему формировали с помощью погружения подложки с вОГ в разбавленный раствор перилена. Анализ электронных спектров поглощения показал, что, на поверхности вОГ перилена находится в неагрегированном состоянии, в то время как при адсорбции перилена на чистой кварцевой подложке происходит формирование J-агрегатов. В то же время, в спектре флуоресценции появляется новая коротковолновая полоса, отвечающая взаимодействию органических молекул с вОГ, которое может заключаться в переносе энергии или заряда между компонентами системы. Таким образом, вОГ может не только служить темплатом для управления агрегацией полициклических молекул, но и модифицировать их оптические свойства.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-33-00746\_мол\_а.



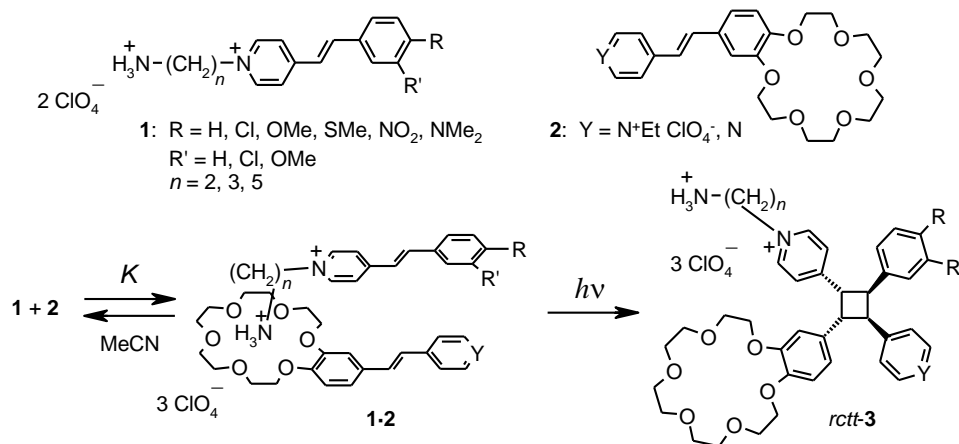
# СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ КРОСС-[2+2]- ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ И АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ<sup>1</sup>

С.К. Сазонов<sup>1</sup>, Е.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, Т.П. Мартьянов<sup>1,2</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>3</sup>, И.Р. Евсеенко<sup>1,2</sup>, И.Г. Стрельников<sup>1,2</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, ул. Новаторов, 7А-1; ssazon@photonics.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН,

Синтезированы новые стироловые красители **1** с *N*-аммониоалкильным заместителем в пиридиновом остатке и с различными заместителями в бензольном цикле [1, 2]. Фотохимические свойства красителей **1** и 18-краун-6-содержащего стирилпиридина **2** изучены методами электронной спектроскопии. В растворе MeCN эти соединения легко подвергаются обратимой *E-Z*-фотоизомеризации и слабо флуоресцируют. Было обнаружено, что краунэфирный фрагмент **2** связывается с аммонийной группой соединения **1**, в результате образуется псевдодимерный комплекс **1·2** с расположением двух стироловых хромофоров один над другим по типу “голова-к-хвосту” благодаря π-π-взаимодействиям. Константы устойчивости комплексов **1·2** были измерены с помощью спектрофотометрического и ЯМР <sup>1</sup>H-титрований.



При облучении видимым светом комплексов **1·2** протекает стереоспецифическая реакция кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием единственного *rctt*-изомера несимметричного производного циклобутана **3** с квантовыми выходами до 0.016. Строение красителей **1**, комплексов **1·2** и циклобутанов **3** изучено методом РСА. Такие супрамолекулярные системы могут быть использованы для оптической записи и хранения информации.

[1] Е.Н. Ушаков, А.И. Ведерников, С.К. Сазонов, Л.Г. Кузьмина, М.В. Алфимов, Дж.А.К. Ховард, С.П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, № 3, 562–572.

[2] S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, S.K. Sazonov, L.G. Kuz'mina, N.A. Lobova, Y.A. Strelenko, J.A.K. Howard, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7542-7556.

<sup>1</sup> Работа поддержана РФФ (проект 14-13-00076) и программой ОХНМ РАН.

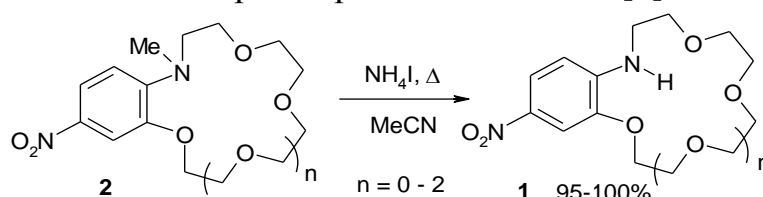
# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ, АММОНИЯ И АНИОНОМ ФТОРА<sup>1</sup>

С.К. Сазонов<sup>1</sup>, С.Н. Дмитриева<sup>1</sup>, Н.А. Курчавов<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>,  
А.И. Ведерников<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

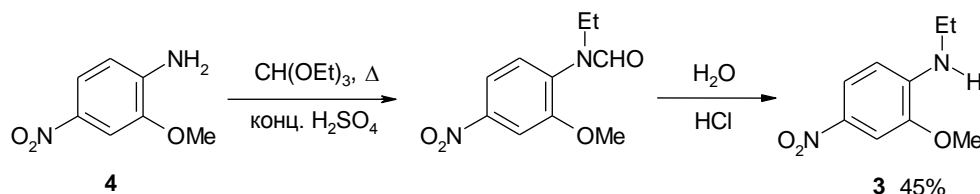
<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, ул. Новаторов, 7А-1; E-mail: sazonov@photonics.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Ленинский просп., 31

Разработан метод синтеза новых нитробензоазакраун-эфиров **1** реакцией *N*-деметилирования нитропроизводных *N*-метилбензоазакраун-эфиров **2** под действием иодида аммония при нагревании в MeCN. [1]



Получен модельный *N*-этил-2-метокси-4-нитроанилин **3** взаимодействием 2-метокси-4-нитроанилина **4** с триэтилортоформиатом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, с последующим кислотным гидролизом реакционной смеси.



Изучена пространственная структура полученных соединений методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Найдена практически плоская геометрия атома азота макроциклов, в котором протоны NH-групп ориентированы строго внутрь макроцикла.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования исследованы комплексообразующие свойства нитробензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных металлов, ионам аммония и аниону фтора в MeCN-*d*<sub>3</sub>. Установлено, что нитробензоазакраун-эфиры **1** в качестве комплексообразователей на указанные катионы существенно уступают *N*-алкильным производным, но способны связывать анион фтора за счет образования водородных связей с NH-фрагментами макроциклов.

[1] С.Н. Дмитриева, А.И. Ведерников, Е.Н. Ушаков, Л.Г. Кузьмина, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1726-1745

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00267, Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) и программы президиума РАН № 38

# MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATIONS IN LANGMUIR MONOLAYERS OF CONJUGATED COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF SURFACE PRESSURE <sup>1</sup>

Selektor S.L.<sup>1</sup>, Shokurov A.V.<sup>1</sup>, Shcherbina M.A.<sup>2</sup>, Bakirov A.V.<sup>2</sup>,  
Chvalun S.N.<sup>2,3</sup>, Gorbunova Yu.G.<sup>1</sup>, Arslanov V.V.<sup>1</sup>, Tsivadze A.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *Kurchatov Institute, Moscow, Russia*

*pcss\_lab@mail.ru*

The lability of multielectron systems of molecules of conjugated compounds makes them quite sensitive to actions of hydrostatic pressure which is well known for three-dimensional systems. Furthermore hydrostatic pressure can induce significant changes in both intermolecular interactions realized via hydrogen and van-der-Waals bonds and electronic subsystem of a separate molecule. Specificity of the physico-chemical state of the Langmuir monolayer is determined by simultaneous effect of mechanical compression and uncompensated force fields of the particles in the surface layer of the subphase that “force” the molecules to orientate in a specific way on the interface, which we formally consolidated in a concept of orientation field of the interface. Consideration of this specificity allows us to show that changes of surface pressure in the monolayer can act as an efficient instrument to control not only molecular orientation, but also the processes of electron and/or photoexcitation energy transfer at the interface.

In the present work the examples of mechanochemical transformations occurring in 2D systems based on sandwich cerium and ytterbium phthalocyaninates upon compression-decompression are demonstrated. Using the methods of fiber optic UV-Vis reflection-absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, spectro-electrochemistry and grazing incidence X-ray diffraction it was shown that described transformations are associated with redox-isomerization – intramolecular electron transfer between metal and ligand induced by change of orientation and mutual arrangement of discotic molecules upon two-dimensional compression of the monolayer. The possibility of the production of films with set isomeric state of the complex on the solid substrate is demonstrated.

It is shown for monolayers of hemicyanine dyes that both aggregation type of the molecules in the monolayer and the form of the complexes formed by them with the complementary cations present in the subphase significantly depend on the compression degree of the monolayer. It is revealed that upon two-dimensional compression at the interface sandwich complexes can be formed, which is impossible in solution. It is necessary to note that the fluorescence properties of these complexes can be used for design of 2D sensors.

Features of mechanochemical transformations in ultrathin films of conjugated organic compounds at air/water interface upon two-dimensional compression are elucidated based on the results of the carried out studies, and role of these transformations in the processes of formation of Langmuir-Blodgett film with set functional characteristics are revealed.

---

<sup>1</sup> The study was supported by Russian Foundation for Basic Research grants no. 16-03-00538\_a and 16-29-05284\_ofi\_m

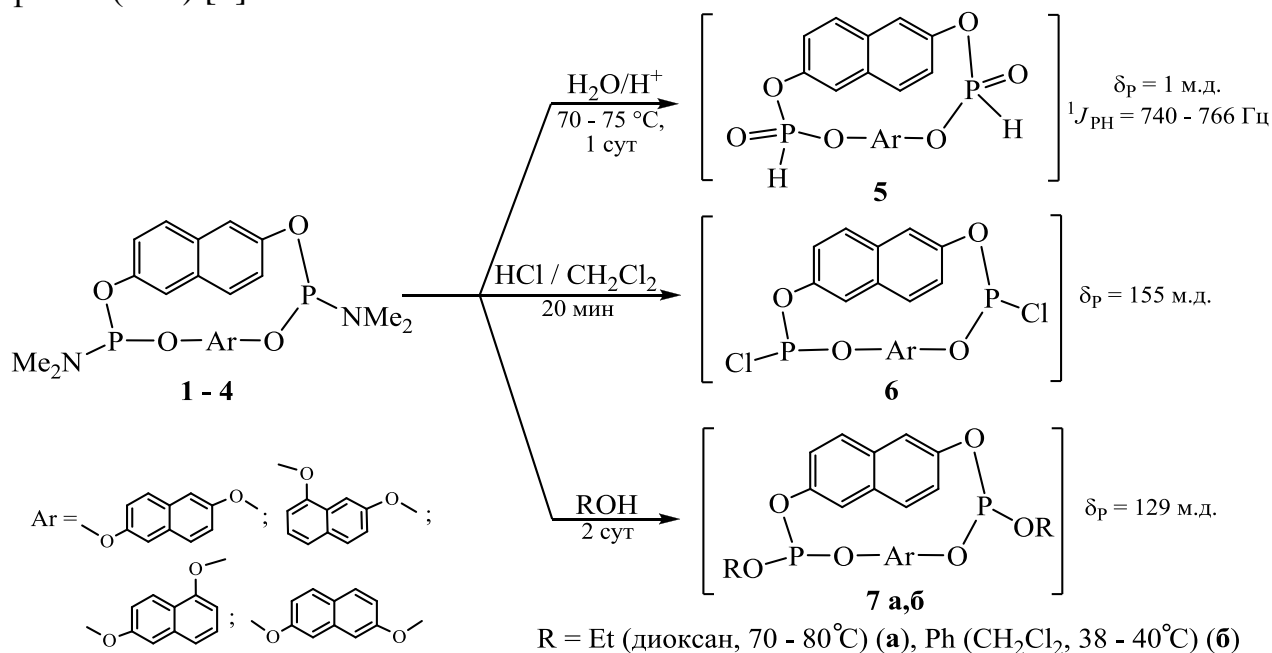
# НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭКЗОЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМАХ

Слитиков П.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
105005, Москва, 2-ая Бауманская, д. 5, корп. 1

Расширение круга функционального использования макрогетероциклических систем определяется не в последнюю очередь наличием в их молекулах химически активных экзозаместителей, способных легко вступать в реакции замещения. В случае фосфорсодержащих макрогетероциклов такими активными заместителями при атоме фосфора могут быть гидрофосфорильные или эфирные группы, производные хлорангидридов и т.п., благодаря которым возможно формирование как многофункциональных полимерных систем, так и сложных супрамолекулярных архитектур.

В связи с вышесказанным, были изучены реакции гидролиза, гидрохлорирования, алкоголиза и фенолиза P–N связи в изомерных нафтофосфациклофанах (1–4) [1].



Было показано, что независимо от строения исходного нафтофосфациклофана (1 – 4), гидрофосфорильные соединения 5 и хлорангидриды 6 оказались устойчивыми только в растворах и легко полимеризовались в процессе выделения с частичным раскрытием циклов. Триэфиры 7а с этильными радикалами у атома кислорода быстро подвергались деструкции уже в растворах, тогда как триарилловые эфиры 7б были достаточно устойчивы. Последние были выделены и охарактеризованы физико-химическими методами.

[1] Слитиков П.В., Расакина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 3. С. 170–179.

# ГИБРИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПОРФИРИНАТА ЦИНКА И СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА<sup>1</sup>

М.Р. Соколов<sup>1</sup>, Ю.Ю. Енакиева<sup>2</sup>, А.И. Звягина<sup>1</sup>, А.А. Ширяев<sup>2</sup>, А.А. Аверин<sup>2</sup>,  
А.Д. Япрынцев<sup>3</sup>, А.Е. Баранчиков<sup>3</sup>, М.А. Калинина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, к. 4; e-mail: kalinina@phycs.ac.ru*

<sup>2</sup> *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, к. 4,*

<sup>3</sup> *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31*

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе порфиринов представляют собой пористые функциональные материалы, являющиеся потенциальными селективными катализаторами благодаря сочетанию стабильности структуры и вариативности химических свойств. Основная проблема в этой области связана с необходимостью повышения устойчивости таких МОК в реакционной среде. Один из возможных подходов к ее решению состоит в иммобилизации таких МОК на твердой поверхности неорганических слоистых частиц-темплат, что позволяет сформировать стабильный гибридный материал, в котором возможно проявление синергетического эффекта за счет комбинации свойств компонентов. В данной работе эта идея была реализована за счет интеграции МОК на основе тетра-карбоксифенил-порфирина цинка и ацетата цинка с микрочастицами слоистого гидроксохлорида европия (EuСГХ). Каталитическая активность гибридного материала была изучена на примере модельной реакции разложения бис-нитрофенилфосфата (БНФФ). С помощью спектрофотометрического контроля протекания реакции была показана большая эффективность гибридного катализатора по сравнению с контрольной системой на основе чистого EuСГХ, а также различие в механизмах протекания реакции. Природа данного различия была изучена с помощью комплексной методики, основанной на методах MALDI-TOF масс-спектрометрии, рентгеновской дифракции, ИК- и КР-спектроскопии, которая позволяет проводить анализ удержания продуктов реакции в каждом из компонентов гибридного катализатора. На основании данных анализа был предложен возможный механизм каталитического гидролиза БНФФ гибридным катализатором. Полученные данные предоставляют надежную основу для разработки катализаторов и элементов химических сенсоров на основе таких гибридных материалов для определения и конверсии органических фосфатов.

---

<sup>1</sup> *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00499\_a и №18-29-04026\_мк*

## REFERENCES

1. Donzello, M. P.; Ercolani, C.; Stuzhin, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1530-1561 (Engl).
2. Donzello, M. P., Ercolani, C.; Novakova, V.; Zimcik, P.; Stuzhin, P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 309, 107-179.
3. Novakova, V.; Donzello, M. P.; Ercolani, C.; Zimcik, P.; Stuzhin, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 361, 1-73.
4. Ivanova, S. S.; Moryganova, Yu.; Hamdoush, M.; Koifman, O. I.; Sal'nikov, D. S.; Stuzhin, P. A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, 18(10-11), 875-883.
5. Hamdoush M, Ivanova SS, Pakhomov GL, Stuzhin PA. *Macroheterocycles*, **2016**, 9, 230.
6. Hamdoush M, Skvortsov IA, Mikhailov MS, Pakhomov GL, Stuzhin PA. *J. Fluorine Chem.*, **2017**, 204, 31.
7. Pakhomov GL, Travkin V, Hamdoush M, Zhabanov Yu., Stuzhin PA. *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 548.

# ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

А.А. Ступников<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Малахова<sup>1,2</sup>, А.В. Бакиров<sup>2,3</sup>,  
М.А. Щербина<sup>2,3</sup>, С.Н. Чвалун<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия; E-mail: [alexei.stupnikov@mail.ru](mailto:alexei.stupnikov@mail.ru)*

Важной задачей современного материаловедения является разработка биоподобных самоорганизующихся систем на основе молекул, структурно или функционально подобных биологическим [1]. Секторообразные дендроны на основе симметричной бензолсульфоновой кислоты представляют собой перспективный класс соединений, способных к самоорганизации аналогично биологическим молекулам в мезофазы различного типа. Преимуществом таких систем является возможность контроля их фазового поведения (тип образованных мезофаз, а также температуры фазовых переходов) за счет гибкой схемы синтеза, позволяющей варьировать размер и форму как фокальной группы, так и алифатических окончаний дендрона [2].

Целью работы являлось исследование структурообразования секторообразных монодендронов на основе симметричной бензолсульфоновой кислоты с различной длиной алкильных окончаний в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Было показано, что при сжатии ленгмюровских монослоев дендронов, содержащих додецильные боковые окончания, происходит фазовый переход из жидкорасширенного в жидкоконденсированное состояние, который сопровождается образованием звездообразных агрегатов, наблюдаемых при помощи брьюстеровской микроскопии. При трехкратном переносе методом ЛБ происходит реорганизация монослоя в участки би-, тетра- и гексаслоев на твердой подложке с низкой степенью заполнения поверхности. Для дендронов с гекса- и октадецильными окончаниями формируются однородные жидко-конденсированные монослои, при переносе методом ЛБ толщина пленок соответствует расположению молекул в один слой со степенью заполнения поверхности до 90%.

## Список использованной литературы

[1] U. Beginn, L. Yan, S. N. Chvalun, M. A. Shcherbina, A. Bakirov, M. Möller, *Liq. Cryst.*, 2008, 35, 1073.

[2] Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Percec V., Beginn U., Möller M., Chvalun S.N., *Soft Matter* 2014, 10, 1746

---

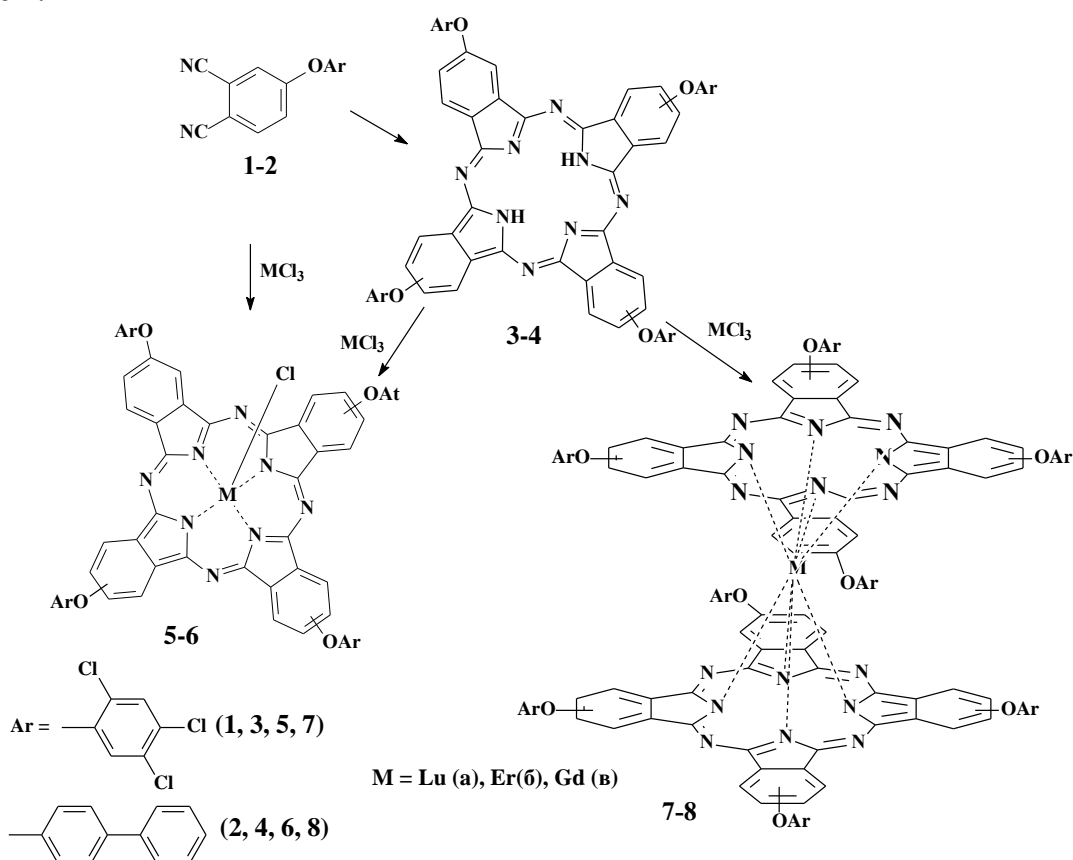
<sup>1</sup> *Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (18-03-00967а, 16-33-60194мол\_а\_дж)*

# КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АРИЛОКСИГРУППЫ<sup>1</sup>

Тихомирова Т.В., Говорова Д.К., Смирнов А.А., Филиппова А.А., Шапошников Г.П., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу металлокомплексов различного строения на основе тетра-4-[[1,1'-бифенил)-4-ил]окси}- и тетра-4-[(2,4,5-трихлорфенокси)фталочиаанинов с эрбием, лютецием и гадолинием.



Синтез металлокомплексов с лантанидами осуществляли либо температурной конденсацией соответствующих фтлонитрилов (**1**, **2**) с солями металлов и ДБУ в кипящем растворителе, либо металлизацией свободных лигандов (**3**, **4**) солями металлов также в кипящем растворителе. Структура всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией.

Изучены спектральные свойства синтезированных фталочиаанинов в органических растворителях.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017.



# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $\mu$ -КАРБИДОДИМЕРНЫХ ПОРФИРАЗИНАТОВ ЖЕЛЕЗА (IV) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ<sup>1</sup>

Д.В. Тюрин, М.М. Абрамова, К.Е. Моисеева, Е.С. Головашова, Е.В. Кудрик

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский пр., 7; E-mail: dimitar1991@yandex.ru*

Известно, что в структуре некоторых окислительных ферментов, таких как метанмонооксигеназа (ММО) [1], толуолмонооксигеназа и др., содержится  $\mu$ -димерная структурная единица, входящая в состав простетической группы. Данные ферменты осуществляют такие сложные, с точки зрения химии, процессы, как низкотемпературное окисление алканов, алкенов и ароматических соединений кислородом воздуха. Опубликовано большое количество работ, посвященных созданию синтетических моделей указанных ферментов. В частности, показано, что  $\mu$ -X-димерные комплексы железа с тетрапиррольными макроциклическими лигандами общей формулой  $[\text{FeP}^{2-}(\mu\text{-X})\text{FeP}^{2-}]$  (где  $\text{P}^{2-}$  - порфириновый, фталоцианиновый или порфиразиновый дианион, X – атом неметалла (O, N, C), связывающий две структурно эквивалентные или неэквивалентные части) [2], являются перспективными катализаторами окисления алканов и ароматических соединений донорами кислорода [3]. Необходимо отметить, что в литературе подробно описаны каталитические реакции с участием  $\mu$ -оксо- и  $\mu$ -нитридодимерных комплексов железа, тогда как информация подобного рода о  $\mu$ -карбидодимерных аналогах до сих пор крайне ограничена.

В настоящей работе представлены примеры каталитической активности  $\mu$ -карбидодимерных порфиразинатов железа (IV). Изучена кинетика реакций окисления  $\beta$ -каротина, морина и метилового оранжевого трет-бутилгидропероксидом в присутствии  $\mu$ -карбидодимерного октапропилпорфиразината железа (IV) и водорастворимого фталоцианината железа (IV) соответственно. Определены кинетические и активационные параметры указанных реакций, предложены механизмы.

1. A.C. Rosenzweig, P. Nordlund, P.M. Takahara et al., *Chem. Biol.*, **1995**, V. 2, N 9, 409-418.
2. A. Kienast, L. Galich, K.S. Murray et al., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1997**, V. 1, 141-157.
3. A. V. Sorokin, *Chem. Rev.*, **2013**, V. 113, 8152-8191.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00456 мол\_а).

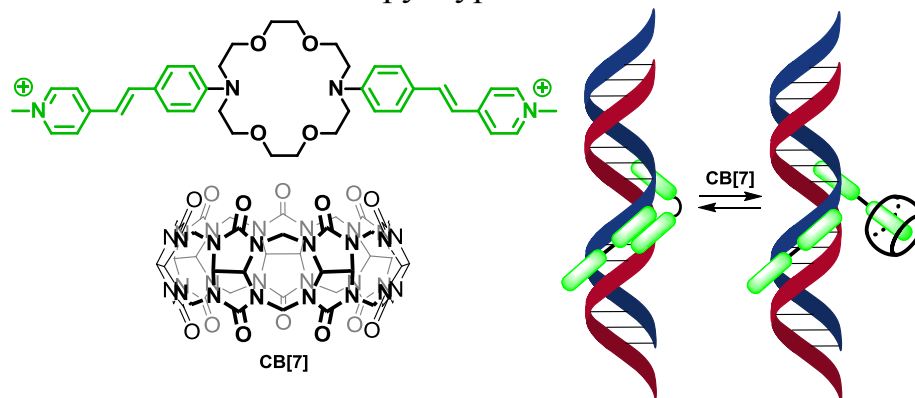
# ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЛИГАНД–ДНК<sup>1</sup>

Е.Ю. Черникова<sup>1</sup>, А.Ю. Лебедева<sup>1</sup>, В.Б. Цветков<sup>2</sup>, Ю.В. Федоров<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28*

<sup>2</sup> *ФГБУ «НИИ гриппа» Минздрава России, 197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 15/17*

Среди различных приемов по внедрению органических молекул в состав биообъектов наиболее перспективным является супрамолекулярный подход. Благодаря открытым закономерностям высокоселективного распознавания и связывания, становится возможным предположить, каким образом осуществляется взаимодействие лиганда с биомолекулой. Несмотря на обширную исследовательскую работу, которая проводится по различным направлениям супрамолекулярной химии, ощущается явный недостаток систематических исследований, посвященных изучению кооперативного связывания нескольких молекул, включая биологические, между собой. Поэтому создание модельного супрамолекулярного ансамбля ДНК–лиганд–кукурбитурил может дать ответы на фундаментальные вопросы о строении, самоорганизации и функционировании сложных биологических структур.



В рамках данной работы проведено исследование бисхромофорной молекулы, основным структурным элементом которой является мотив стирилового красителя. Для построения трехкомпонентной системы на основе данного лиганда использовался принцип двойного капсулирования: одним хромофором молекула лиганда укладывается в малую бороздку двойной спирали ДНК, а при этом вторая ее часть погружена в полость молекулы-контейнера. Инкапсуляция приводит к изменению способа связывания лиганд–ДНК: наблюдается разрушения агрегатов красителей в бороздке ДНК, что подтверждается методами оптической спектроскопии и молекулярного моделирования.

<sup>1</sup> *Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00971 мол\_а.*

# ФОТОДЕГРАДАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ ФОТОСЕНСИБИЛАЗТОР, ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛИЖНЕГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ<sup>1</sup>

Д.Н. Новак<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, О.А. Райтман<sup>1</sup>, М.А. Грин<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>,  
С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского 86*

На сегодняшний день фотодинамическая терапия (ФДТ) с использованием фотосенсибилизаторов (ФС), поглощающих свет в ближней ИК-области спектра, представляется наиболее перспективной для клинического применения благодаря возможности лечения глубокозалегающих и пигментированных опухолей. Однако, механизм действия ФС на процесс разрушения клеточных мембран остается недостаточно ясным, что определяет актуальность исследований на модельных системах. В данной работе в качестве исследуемого ФС был выбран дипропоксикабактериопурпуринимид (DP5), имеющий полосы поглощения в ближней ИК-области спектра (около 807 нм), а липидные бислои, в которые вводился ФС, формировались на основе сфингомиелина (SPH) и пальмитоил-олеил-фосфотидил-холина (POPC) – распространённых в живой природе структурных липидов.

С помощью *in situ* оптоволоконной электронной спектроскопии показано, что в смешанном монослое DP5:SPH фотосенсибилизатор находится в неагрегированном состоянии. Исходя из полученных изотерм сжатия, спектров поглощения смешанных монослоев и данных о совместимости компонентов определено оптимальное соотношение липид:ФС для обеих липидных матриц. Разработана методика формирования на твердых подложках, как индивидуальных липидных бислоев, так и бислойных мембран, содержащих ФС, для дальнейшего исследования их фотодегradации под действием ИК-излучения. Методами измерения краевых углов смачивания, поверхностного плазмонного резонанса и электрохимического импеданса проведены сравнительные исследования индивидуальных липидных бислоев (контрольные эксперименты) и таких же бислоев, содержащих ФС. Показано, что для обоих липидов целостность липидного бислоя без ФС сохраняется под действием ИК-облучения на продолжительном отрезке времени, тогда как бислои, содержащие DP5 в мольном соотношении 1:10 разрушаются уже при небольших временах экспозиции образцов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-53-150006 НЦНИ\_a

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ И ПЛЕНОК ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ<sup>1</sup>

Александрова А.В.<sup>1,2</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина, Москва, Ленинский проспект 31, к.4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: aleksandrova872@gmail.com

Поиск новых подходов к созданию эффективных сенсорных устройств для обнаружения ионов тяжелых металлов в водных средах является актуальной проблемой современной супрамолекулярной химии. Эта работа посвящена изучению рецепторных свойств амфифильного дитиа-аза-краун-содержащего гемицианинового хромоионофора (ChIP21 - рис.1.) в монослоях на границах воздух/вода и твердых подложках.

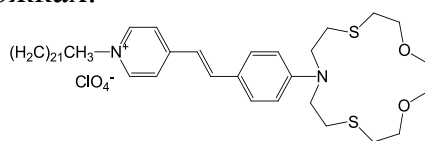


Рис. 1. Краун-содержащий гемицианиновый хромоионофор ChIP21.

Регистрация спектров поглощения показала, что исследуемое соединение образует комплексы с катионами ртути состава 1:1, 2:1 в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт. Кроме этого был применен более чувствительный флуоресцентный метод. Спектры флуоресценции, их положение и интенсивность регистрировались при облучении светом с длиной волны 470 нм (свободная форма гемицианина), 420 нм (комплексы 2:1), 380 нм (комплексы 1:1). Впервые был применен ратиометрический подход, в рамках которого введен коэффициент связывания, равный отношению интенсивности флуоресценции комплексов и свободного лиганда ( $I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$ ). Для монослоев ChIP21 на жидкой и твердой подложке выявлены линейные зависимости коэффициента от логарифма концентрации ртути. Получены калибровочные кривые, по которым можно определить концентрацию ртути в водной среде. Проведено сравнение различных методик формирования ультратонких пленок на твердых подложках, таких как одно и двухслойные пленки, перенесённые методом Ленгмюра-Блоджетт и однослойные плёнки, сформированные по методу Ленгмюра-Шеффера с использованием предварительной гидрофобизации поверхности подложки для обеспечения ориентации гидрофильного краун-эфира к анализируемой среде. Обнаружено, что при переходе от монослоев к пленкам на твердой подложке рецепторные свойства ChIP21 улучшаются и наблюдаемый предел обнаружения аналита снижается до  $10^{-8}$  М. Таким образом, в работе продемонстрировано, что исследуемое соединение является перспективным для разработки твердотельных датчиков на катионы ртути.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-33-60024, 16-29-05272).

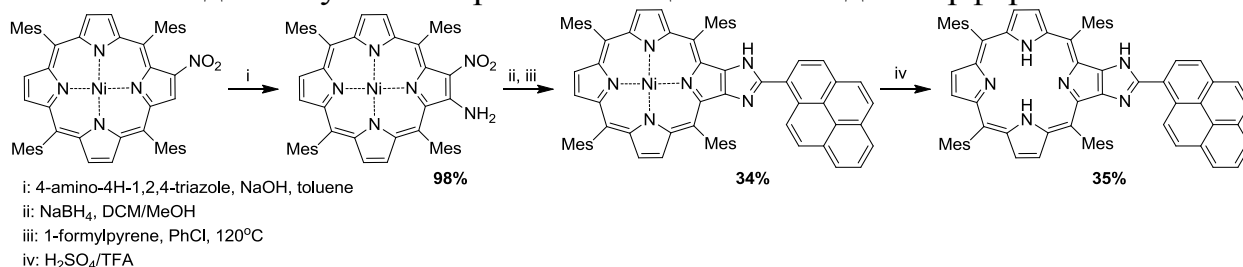
# ПИРЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ИМИДАЗОПОРФИРИН – СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ <sup>1</sup>

Ю.А. Антонова,<sup>1</sup> И.А. Абдулаева,<sup>1</sup> К.П. Бирин,<sup>1</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>1,2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4. E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: yulia@igic.ras.ru

Введение периферийных фотоактивных фрагментов в молекулу порфирина позволяет получать производные с уникальными фотофизическими свойствами. Ранее нами были разработаны подходы к получению функционализированных производных порфиринов с использованием имидазольного мостикового фрагмента [1,2]. В представленной работе этот метод конъюгирования был использован для получения пиренил-замещенного имидазопорфирина.



Аминирование 2-нитро-5,10,15,20-тетраметзилпорфирина никеля(II) с использованием N-аминотриазола позволило получить 2-нитро-3-аминопроизводное с выходом, близким к количественному. Дальнейшее восстановление нитро-группы приводит к соответствующему 2,3-диаминопорфиру, который без очистки вводили в конденсацию с 1-формилпиреном. Выход целевого продукта конденсации неожиданно оказался низким и составил всего 34%, в то время как в модельных реакциях выходы продуктов реакции составляли до 80%. Было обнаружено побочное образование продуктов окисления исходного диаминопорфирина, основным из которых оказался 2,3-диоксохлорин с выходом 16%. Вероятно, такое протекание реакции связано со стерическими и электронными эффектами использованного альдегида и ее условия требуют дополнительной оптимизации. Деметаллирование полученного пиренил-замещенного порфирина никеля(II) в кислых условиях позволило получить порфирин в виде свободного основания. В дальнейшем предполагается изучение его фотофизических характеристик в виде свободного основания, а также в виде металлокомплексов.

[1] Birin K.P., Poddubnaya A.I., Abdulaeva, I.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. *Dye Pigm.* 2018, 156, 243–249.

[2] Abdulaeva I.A., Birin K.P., Michalak J., Romieu A., Stern C., Bessmertnykh-Lemeune A., Guillard R., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. *New J. Chem.* 2016, 40 (7), 5758–5774.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-03-01003).

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ РАСКРЫТИЯ КРАУН-ЭФИРНЫХ МАКРОЦИКЛОВ ПРИ СИНТЕЗЕ КРАУН(НА)ФТАЛОЦИАНИНОВ<sup>1</sup>

Г.С. Бережной<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>2,3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9; E-mail: georgy.bereg.97@gmail.com

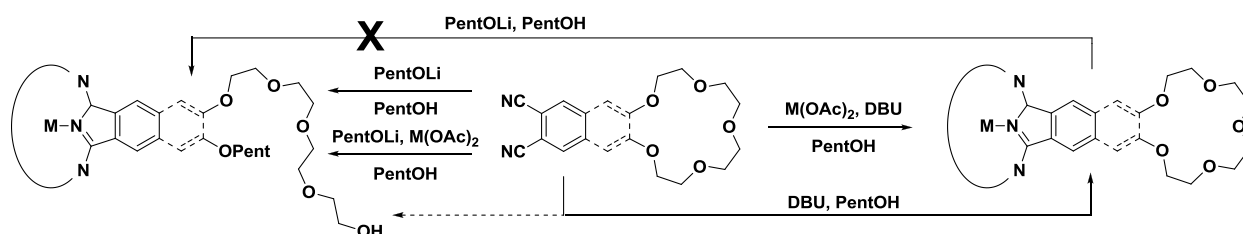
<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр., 31;

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский пр., 31, к.4;

Краун-замещенные фтало- и нафталоцианины являются перспективными компонентами функциональных супрамолекулярных материалов [1]. В данной работе с использованием методов спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии MALDI TOF были изучены закономерности протекания реакций циклотетрамеризации 15-краун-5-фтало- и нафталонитрила в 1-пентаноле в присутствии оснований различной природы – 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) или пентилата лития (Схема 1).

Было показано, что при проведении взаимодействия краун-замещенных о-динитрилов с ацетатами цинка и магния в кипящем пентаноле в присутствии DBU происходит образование соответствующих краун-замещенных макроциклических комплексов. Вместе с тем, в отсутствие темплатных агентов в данной реакции наблюдалось частичное раскрытие краун-эфирных макроциклов, что существенно осложняет выделение целевых краун-замещенных лигандов в индивидуальном виде.

При использовании в качестве основания пентилата лития наблюдается практически количественный разрыв краун-эфирных макроциклов. Данный процесс связан с нуклеофильной атакой пентилат-аниона по ароматическому атому углерода, связанному с краун-эфирной группой в молекуле (на)фталонитрила. Об этом свидетельствует тот факт, что при взаимодействии предварительно синтезированных краун-фталоцианинов с пентилатом лития раскрытие краун-эфирных макроциклов не происходит.



**Схема 1.** Синтез краун-замещенных фтало- и нафталоцианинов ( $M = 2H, Mg, Zn$ )

[1] Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2014**, 59 (14), 1635–1664.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00887 мол\_а.

# RECENT ACHIEVEMENTS IN CHEMICAL MODIFICATION OF UIO-66 AND UIO-67 TYPE MOFS - A REVIEW<sup>1</sup>

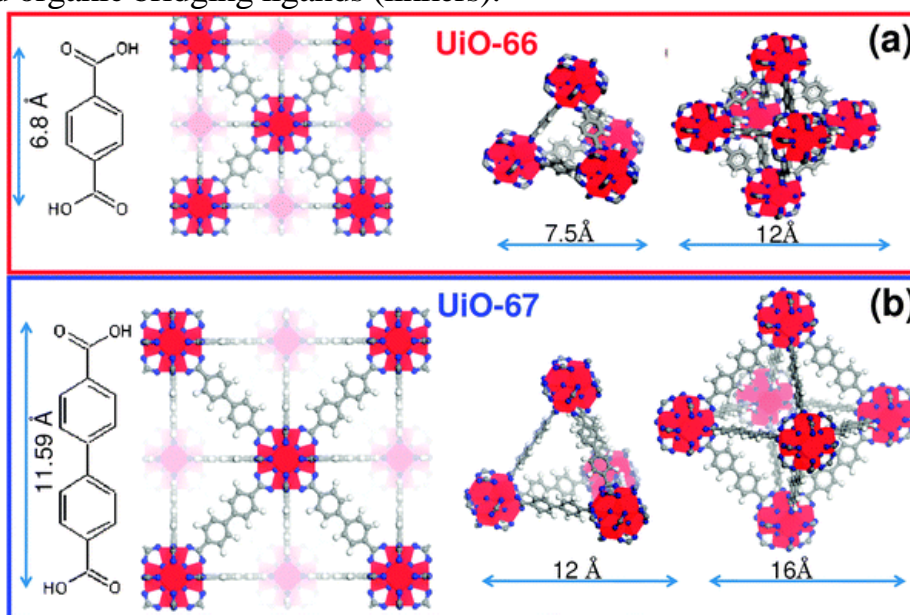
K.P. Birin,<sup>1</sup> Yu.G. Gorbunova,<sup>1,2</sup> A.Yu. Tsivadze,<sup>1,2</sup> Stephane Brandes<sup>3</sup>

<sup>1</sup> A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow, Leninsky prosp., 31, bldg. 4. E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> N.S. Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry RAS, Moscow, Leninsky prosp., 31.

<sup>3</sup> Institut de Chimie Moleculaire de l'Universite de Bourgogne, UMR CNRS 6302, Univ. Bourgogne Franche-Comte, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France

Metal-organic frameworks (MOFs) attract the undiminished interest because of diversity of their structural topologies and possible application for the storage and separation of gases as well as in the catalysis, chemical sensing, and drug delivery. The structural parameters of a MOF (porosity, surface areas and surface functions) could be altered and tuned upon design of the material by variation of the origin of metal centers (nodes) and organic bridging ligands (linkers).



The majority of reported porous coordination polymers are composed of rigid ligand molecules, typically the carboxylate-substituted aromatic fragments. The direct synthesis from novel molecular precursors or the post-synthetic exchange of the organic linkers as well as surface grafting of the active molecules are the main modification methods. Among them the latter two remain less investigated and are the objects for further improvement and development.

The present review represents the recent published achievements in the post-modification of UiO-66 and UiO-67 type MOFs by means of ligand exchange processes as well as by surface modification with active components.

<sup>1</sup> The authors are grateful to the Russian Foundation for Basic Research (grant №17-53-16025) for financial support.

## КРАУН-ЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

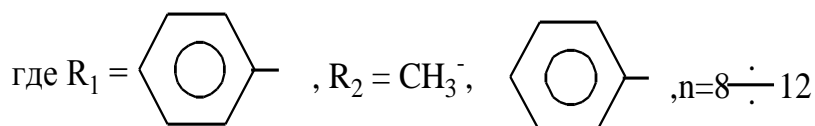
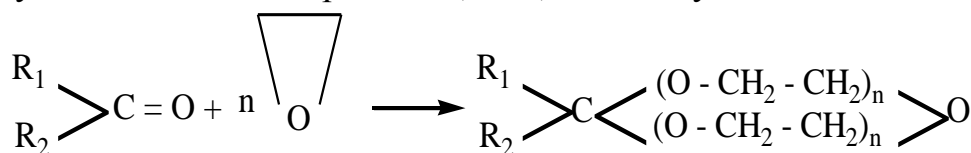
Р.Н. Будагова, Г.К. Садыхова, М.И. Халилова, Талыблы И.А., С.Р.Салимова, Ш.И.Кахраманова

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф. Нагиева  
НАН Азербайджана, Баку, пр.Г.Джавида 113  
e-mail: [rahila.budagova@mail.ru](mailto:rahila.budagova@mail.ru)*

Краун-эфиры – это уникальные химические соединения, которые благодаря своим структурным особенностям, обладают необычными химическими свойствами образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов.

Макроциклические полиэфиры являются эффективными и перспективными экстрагентами различных металлов, используются для селективного извлечения ценных металлов из различных растворов. Они успешно применяются в медицине, агрохимии, тонком органическом синтезе, в аналитической химии, межфазном катализе, электрохимии, металлургии и в других различных областях промышленности.

Разработан способ получения новых спиро-краун-эфиров реакцией взаимодействия ароматических кетонов – бензофенона и ацетофенона с оксидом этилена в присутствии катализатора  $\text{VF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  по следующей схеме:



Реакцию проводили в среде диэтилового эфира при температуре 30-35°C и продолжительности 6-8 часов. Синтезированные спиро-краун-эфиры получают перекристаллизацией из n-гептана в виде белых кристаллов, выходы которых зависят от строения исходных ароматических кетонов. Было выявлено, что синтезированные краун-эфиры проявляют выраженную способность к комплексообразованию и показывают высокоселективную избирательность при экстракции металлов в различных средах.

ИК-спектры,  $\text{см}^{-1}$ : присутствие полосы поглощения в области 1136-1138  $\text{см}^{-1}$  характерны для краун эфирного фрагмента, для полиэфирных цепочек-области 1440-1500  $\text{см}^{-1}$ , 1236-1270  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$  краун-эфира. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , м.д.: 8,3-7,6 м.д. характерные для фенильных групп, сигналы протонов краун-эфира проявляются в виде мультиплетов в области 4,2-2,9 м.д.



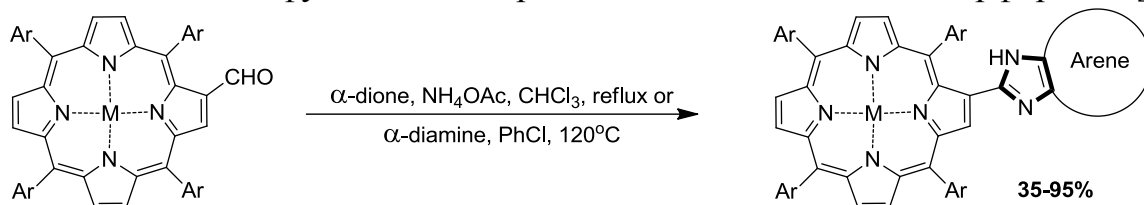
# СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β-ИМИДАЗОЛИЛ-ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>

Т.В. Воронова,<sup>1</sup> К.П. Бирин,<sup>1</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>1,2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

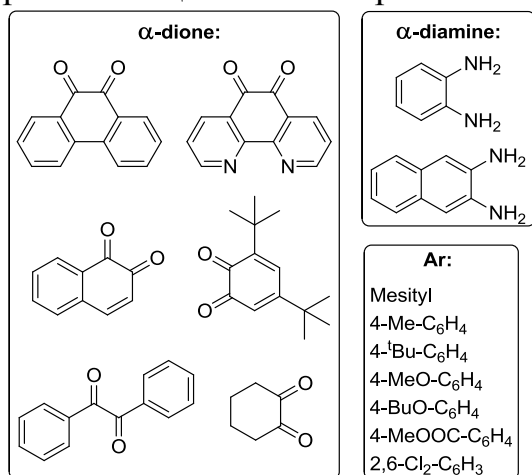
<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4. E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: yulia@igic.ras.ru

Разработка эффективных методов периферической модификации макроцикла препаративно доступных порфиринов является актуальной задачей, так как открывают возможности для получения функционализированных производных, синтез которых с использованием традиционных подходов химии порфиринов невозможен. Так, ранее нами было показано, что несмотря на пониженную реакционную способность, *мезо*-формилпорфирины могут выступать удобными предшественниками функционализированных *мезо*-имидазолилпорфиринов [1].



В рамках представленной работы показана возможность аналогичной трансформации □-формилпорфиринов. Для выявления влияния природы заместителей порфиринового макроцикла на протекание реакции в работе был использован набор тетраарилпорфиринов, содержащих *мезо*-заместители с различающимися электронными и стерическими характеристиками.



В серии реакций конденсации был использован набор ароматических и алифатических □-дикарбонильных соединений, а также ароматические □-диамины. Конденсация выбранных □-формилпорфиринов с соответствующими субстратами позволила получить □-имидазолилпорфирины с выходами 35-95%. Обнаружено, что реакция конденсации может быть эффективно осуществлена с использованием практически всех изученных субстратов. Тем не менее, следует

отметить, что снижение выхода реакции наблюдалось при использовании электроноакцепторных групп в *мезо*-положениях порфирина.

[1] Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu. *RSC Adv.* 2015, 5(82), 67242–67246.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-53-16025).

# БИСЛОЙНЫЕ ПОРФИРИН-ГРАФЕНОВЫЕ ТЕМПЛАТЫ ДЛЯ САМОСБОРКИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ<sup>1</sup>

Е.В. Ермакова, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
Москва, E-mail:pcss\_lab@mail.ru*

Обсуждается проблема формирования бислойного порфирина-графенового темплата для сборки органических или гибридных пленок, а также поверхностных металл-органических каркасов на твердых подложках [1]. Сборка бислоя осуществляется на поверхности раздела жидкость-воздух из организованного монослоя функционализированного порфирина и адсорбционного слоя оксида графена (ОГ). Для монослоев Ленгмюра из цинковых комплексов тетрапиридилпорфирина и тетракарбоксифенилпорфирина на поверхности деионизированной воды, водного раствора ацетата цинка, водного раствора оксида графена и водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка методами поверхностных весов Ленгмюра, *in situ* оптоволоконной УФ-Вид спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии определена молекулярная организация пленок и продемонстрировано влияние на нее катионов цинка и/или адсорбционного слоя ОГ. Интенсивные взаимодействия между компонентами бислоя приводят к существенному смещению изотерм сжатия и тушению флуоресценции порфиринов. Природа мезо-заместителей порфиринов влияет как на структуру бислоя на поверхности жидкости, так и на морфологию бислоев, перенесенных на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт. Благодаря особенностям ОГ, бислой прочно закрепляется на твердой подложке, что препятствует его десорбции при последующем наращивании пленок методами ЛБ или послойной сборки. Предлагаемая стратегия позволяет создавать темплаты на твердых подложках любой природы, что является существенным преимуществом по сравнению с методом самоорганизованных монослоев, широко использующимся в настоящее время для создания темплат.

[1] Ermakova E. V., Enakieva Yu. Yu., Meshkov I. N., Baranchikov A. E., Zvyagina A. I., Gorbunova Yu. G., Tsivadze A. Yu., Kalinina M. A., Arslanov V. V., *Macroheterocycles*, 2017 (10), 496.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант (№ 16-13-10512).

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОРГАНИЗОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСОСОДЕРЖАЩЕГО ПУШ-ПУЛЬНОГО ПОРФИРИНА<sup>1</sup>

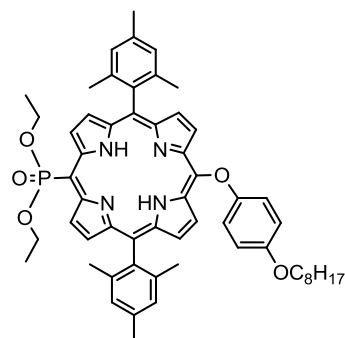
Ермакова Е.В.<sup>1</sup>, Королева Е.О.<sup>1</sup>, Бессмертных-Лемен А.Г.<sup>2</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,

Москва, E-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moleculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS,  
21078 Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France

Конструирование супрамолекулярных ансамблей (агрегатов) из несимметричных и/или дифильных хромоионофоров путем их самоорганизации в водных растворах в настоящее время является одним из актуальных направлений современной наносенсорики. Такие наноразмерные системы, создаваемые на основе порфиринов, имеют большие перспективы применения в химической сенсорике, катализе, фармацевтике и медицине.



В данной работе с использованием водной среды осуществлена самосборка наноразмерных агрегатов из пуш-пульного порфирина, содержащего электронодонорный фрагмент (OPhOC8H17) и электроноакцепторную фосфорильную группу. Флуориметрическим методом показано, что в диапазоне концентраций от нМ до мМ в водном растворе (3% метанола) образуются стабильные агрегаты порфирина. Повышение содержания метанола в водном растворе порфирина до 80% приводит к разрушению агрегатов, что отражается на увеличении интенсивности и гипсохромном смещении полосы Soret в спектрах поглощения и повышении интенсивности флуоресценции. Введение катионов ртути в раствор агрегатов также вызывает спектральный отклик – полоса Soret bathochromно смещается и значительно уменьшается интенсивность флуоресценции. Кроме того, в присутствии катионов ртути наблюдается изменение цвета водного раствора агрегатов.

Также изучена каталитическая активность порфириновых агрегатов в реакции фотоокисления 1,4-оксатиана до 1,4-оксатиан-4-оксида. Установлено, что агрегаты порфирина в водно-метанольных растворах способны катализировать этот фотокаталитический процесс. Отмечено, что эффективность реакции может быть повышена при использовании в качестве катализаторов цинковых или индиевых комплексов пуш-пульного порфирина.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 17-53-16018 и № 18-33-00339) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

# ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ И ТЕСТ-ПОЛОСКИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ И МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

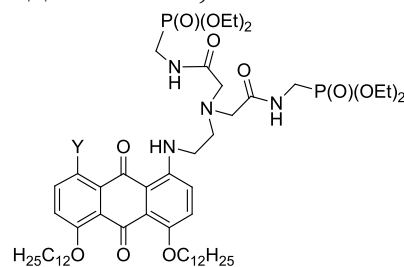
Ермакова Е.В.<sup>1</sup>, Ермакова Л.В.<sup>1</sup>, Бессмертных-Лемен А.Г.<sup>2</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,

Москва, E-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moleculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France

В связи с актуальностью задачи экспрессного определения катионов таких токсичных металлов, как  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в производственных, полевых и бытовых условиях в данной работе разработаны простые диагностические устройства на основе полимерных пленок и бумажных тест-полосок с использованием аминоантрахиноновых лигандов, функционализированных двумя алкокси группами –  $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$  и одной (N12) или двумя (C12) этокси фосфорильными группами.



N12 Y = H

C12 Y =  $-\text{HN}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2)_2$

Оптимизированы состав и методика получения полимерных пленок и тест-полосок с определенной интенсивностью окраски, которая включает в себя золь-гель процесс с участием агарозы. В качестве пластификатора использован глицерин. Для приготовления тест-полосок выбрана высокопористая фильтровальная бумага с размером пор 10 мкм, которая позволила добиться наилучшего результата – полученные тест-полоски были равномерно окрашены и обладали насыщенным сине-фиолетовым цветом. Данные сенсорные системы обеспечили селективное детектирование  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на уровне 0.2 и 0.64 ppm соответственно.

Отмечено, что высокая эффективность применения бумажных тест-полосок в качестве простых, дешевых и легко изготавливаемых датчиков открывает перспективы более широкого использования этих систем в такой бурно развивающейся в последние годы области сенсорики, как «лаборатория-на-бумаге», или «бумажная» микрофлюидика.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-29-05272 и №17-53-16018) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

# КОРРОЛАЗИНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ<sup>1</sup>

С.С. Иванова<sup>1</sup>, Д.С. Сальников<sup>1</sup>, В. Новакова<sup>2</sup>, П. Кубат<sup>3</sup>, П.А. Стужин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Шереметевский пр., 7; E-mail: svsviv@isuct.ru

<sup>2</sup>Faculty of Pharmacy in Hradec Kralove, Charles University in Prague, Hradec Kralove, Czech Republic

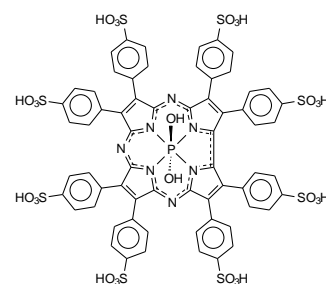
<sup>3</sup>J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic

Корролазины (триазакорролы), Cz, – «сжатые» аналоги порфиразинов (Pz), в которых отсутствует один из мезо-атомов азота. Более высокая валентность и меньший по сравнению с Pz размер координационной полости позволяют корролазинам образовывать устойчивые комплексы с элементами высшей степени окисления [MCz] (M=Mn<sup>VO</sup>, Cu<sup>III</sup>, Fe<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup> etc.). По сравнению с Pz аналогами, комплексы (тетрабензо)корролазинов более эффективны в качестве фотосенсибилизаторов, материалов органической фотовольтаики, нелинейной оптики и др. [1]. Они могут рассматриваться как модельные соединения природных Ох-Red ферментов, например, принимающих участие в реакциях переноса О- и Н-атомов [2].

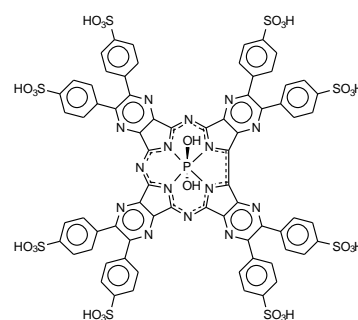
Нами были получены фосфорные(V) комплексы октафенил- и тетрапиразино- корролазинов, после сульфохлорирования и гидролиза которых образуются соответствующие сульфопроизводные **1** и **2**. Новые водорастворимые P(V) корролазины были охарактеризованы с использованием масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P ЯМР, видимой и ИК-спектроскопии. Показано влияние строения макроцикла и pH раствора на кислотные свойства центрального фрагмента P(OH)<sub>2</sub>, а также на способность к флуоресценции и к генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> в воде и ДМФА. Обсуждается их взаимодействие с химическими восстановителями.

1. Zhang X.-F. Coord. Chem. Rev. 2015, 285, 52-64.

2. Joslin E.E., Zaragoza J.P.T., Baglia R.A., Siegler M.A., Goldberg D.P. Inorg Chem., 2016, 55, 8646-8660.



(OH)<sub>2</sub>-Pz(PhS)<sub>8</sub>  
**1**



(OH)<sub>2</sub>-Pz(Pyz(PhS)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>  
**2**

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01522).

# ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НОВЫХ "ПУШ-ПУЛЬНЫХ" ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>

Королева Е.О.<sup>1</sup>, Ермакова Е.В.<sup>1</sup>, Бессмертных-Лемен А.Г.<sup>2</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
Москва, E-mail: pcss\_lab@mail.ru*

<sup>2</sup>*Institut de Chimie Mole'culaire de l'Universite' de Bourgogne (ICMUB), CNRS,  
21078 Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France*

Создание миниатюрных пленочных датчиков для определения катионов токсичных и биологически значимых металлов является одной из важнейших задач современной наносенсорики.

В данной работе для решения этой задачи использованы порфирины, функционализированные электронодонорными –OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и –OPhOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> заместителями и диэтоксифосфорильной группой – сильным акцептором электронов. Эти лиганды (соответственно DMOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и DPOPhOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) являются новыми представителями класса «пуш-пульных» соединений, имеющих очевидные перспективы в качестве основных элементов пленочных сенсоров. Показано, что не обладающие селективностью по отношению к катионам (ртути, меди, цинка и кадмия) в растворах и монослоях, лиганды DMOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и DPOPhOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> в пленках свободных порфириновых оснований, перенесенных на твердую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра-Шефера, селективно связывают катионы ртути в водном растворе Hg<sup>2+</sup>, имеющем концентрацию ≥0.01 мМ. Причем уже 30 слойные пленки позволяют зафиксировать цветовые изменения при связывании катионов ртути из водных растворов.

В тоже время, аналогичные пленки Ленгмюра-Шефера (ПЛШ) из симметричного тетразамещенного порфирина, содержащего два мезитильных и два диэтоксифосфорильных заместителя (DMDP), в отличие от пленок несимметричных DMOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и DPOPhOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, не дают спектральных откликов на присутствие катионов различных металлов в анализируемых водных растворах.

Таким образом, структура «пуш-пульных» порфиринов DMOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и DPOPhOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> обеспечивает высокий уровень молекулярной организации на поверхности подложки и, в отличие от симметричного тетразамещенного порфирина DMDP, не препятствует диффузии катионов из раствора в пленку, что позволяет создать высокоэффективные твердотельные пленочные сенсоры для обнаружения катионов ртути в водных растворах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 17-53-16018 и № 18-33-00339) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

# РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРАУН- И БУТОКСИ-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ИТТЕРБИЯ

Д.С.Кудинова<sup>1,2</sup>, А.В.Шокуров<sup>1</sup>, А.Г.Мартынов<sup>1</sup>, Ю.Г.Горбунова<sup>1,3</sup>, В.В.Арсланов<sup>1</sup>, С.Л.Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru);

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл, 9

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31

Явление редокс-изомеризации представляет большой практический интерес с точки зрения использования в молекулярных переключающих устройствах. Одним из классов соединений, способных к реализации такого переключения, являются сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов переменной валентности. Данная работа посвящена изучению редокс-изомерных превращений бис-фталоцианинатов иттербия

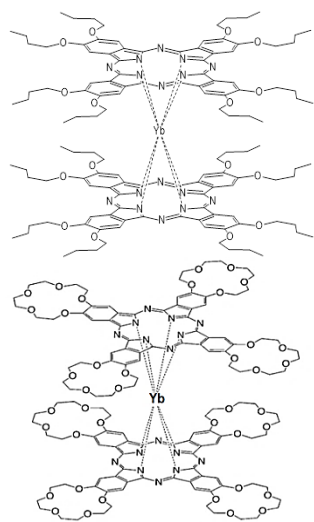


Рис. 1. Структурная схема  $(Yb[(BuO)_8Pc]_2)$  и  $(Yb[(15Cr5)_4Pc]_2)$

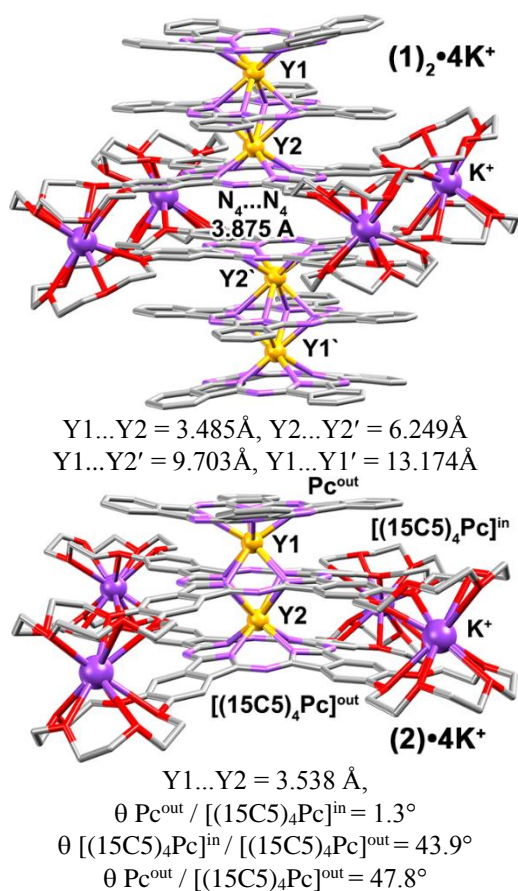
$(Yb[(15Cr5)_4Pc]_2)$  (рис. 1) на поверхности раздела воздух/вода и в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). При растекании растворов комплексов в хлороформе на поверхности раздела был обнаружен внутримолекулярный перенос электрона с лиганда на 4f – орбиталь металлоцентра. В ходе этого процесса  $Yb^{3+}$ , стабильный в растворе, переходит в  $Yb^{2+}$  в монослое. При большом давлении в сжатом монослое происходит обратный перенос электрона с металла на лиганд и  $Yb^{2+}$  вновь переходит в  $Yb^{3+}$ . Методом Ленгмюра-Блоджетт при различных давлениях переноса были получены высокоупорядоченные пленки, содержащие комплексы с двухвалентным и трехвалентным ионом иттербия. Время жизни пленок с  $Yb^{2+}$  ограничено несколькими днями, после чего металлоцентр неизбежно переходит в трёх-

валентное состояние. Однако за счёт оптимизации условий переноса (скорость переноса, скорость сжатия монослоя и т.д.) это время может быть увеличено до одной недели для краун-замещенного комплекса, и до четырех недель в случае бутокси-замещенного. Таким образом, по результатам спектральных исследований продемонстрировано существование двух редокс-изомеров бис-фталоцианинатов иттербия в монослоях и ПЛБ. Выявление способов управления изомерным состоянием комплексов и знание свойств самих редокс-изомеров откроет новые возможности применения ультратонких плёнок на основе этих соединений при создании наноразмерных информационных устройств.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ<sup>1</sup>

А. Г. Мартынов<sup>1</sup>, Бережной Г.С.<sup>2,3</sup>, Половкова М.А.<sup>1</sup>, Синельщикова А.А.<sup>1</sup>,  
Г.А. Киракосян<sup>1,2</sup>, М.С. Григорьев<sup>1</sup>, В.Н. Хрусталеv<sup>4</sup>, Ф.М. Долгушин<sup>5</sup>,  
Ю. Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Москва, Россия; <sup>2</sup> ИОНХ РАН, Москва, Россия; <sup>3</sup> ВХК РАН,  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; <sup>4</sup> РУДН, Москва, Россия;  
<sup>5</sup> ИНЭОС РАН, Москва, Россия  
e-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com



Разработка подходов к миниатюризации систем хранения и обработки цифровой информации является актуальной задачей современной науки. Одним из подходов к ее решению является создание молекулярных магнитных материалов (single molecule magnets, SMM). Под воздействием магнитного поля такие соединения способны намагничиваться и сохранять намагниченность после выключения поля в течение продолжительного времени при температурах ниже так называемой температуры блокировки ( $T_{B100}$ ).

Среди соединений с рекордно высокими значениями  $T_{B100}$  особое место занимают сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов. Благодаря широким возможностям структурной модификации фталоцианиновых лигандов возможна тонкая настройка магнитных характеристик таких комплексов. Вместе с тем, роль супрамолекулярных

эффектов в функционировании SMM на основе сэндвичевых комплексов исследована в меньшей мере. В данном докладе будут рассмотрены подходы к созданию эффективных магнитных материалов на основе сэндвичевых комплексов лантанидов, а также представлены результаты исследования катиониндуцированной сборки краун-замещенных трисфталоцианинатов РЗЭ на примере супрамолекулярных ансамблей (1)<sub>2</sub>•4K<sup>+</sup> и (2)•4K<sup>+</sup>.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 18-73-10174).



# СУПЕРГИБРИДНЫЕ СЛОИСТЫЕ ИНТЕРКАЛЯТЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА (II) И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>

А.Г. Нугманова, И.Н. Мешков, А.И. Звягина, М.А. Калинина

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; E-mail: alsu12375@gmail.com*

Разработка и синтез различных гибридных материалов является одной из наиболее активно и динамично развивающихся областей современной химии. Такие материалы всё чаще находят применение в качестве материалов для гетерогенного катализа, топливных элементов, хранения газов, химических сенсоров и т.д.

Методом эмульсионного синтеза в системе из двух несмешивающихся фаз (вода/хлороформ) были впервые получены супергибридные материалы на основе оксида графена и металл-органического каркаса (МОК), который сам по себе является гибридным материалом. В качестве органических линкеров МОК использованы цинковые комплексы мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина, соединенных между собой ионами цинка. Оксид графена при этом формирует собственную трехмерную разветвленную структуру с включениями кристаллов МОК. Использование микроволнового нагрева вместо конвекционного позволяет восстановить оксид графена, а кристаллы МОК, образующиеся между листами оксида графена, препятствуют формированию многослойных углеродных структур. Полученные супергибридные материалы были подтверждены такими физико-химическими методами анализа, как сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская порошковая дифракция.

Стоит отметить, что варьирование таких факторов, как соотношение реагентов, время и температура синтеза, природа растворителей, существенно влияют на структуру и характеристики получаемых материалов. Для пористых материалов одним из ключевых параметров является их сорбционная способность. В случае полученных супергибридных структур данная способность обеспечивается как порами МОК, так и порами самой графеновой матрицы. После оптимизации условия синтеза (70°C, 48 часов) на настоящий момент получен материал с площадью внутренней поверхности 143 м<sup>2</sup>/г.

Полученные материалы обладают развитой внутренней поверхностью и открытыми металлическими центрами, что позволяет надеяться на их высокий прикладной потенциал для применения в качестве катализаторов, химических сенсоров и сорбентов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

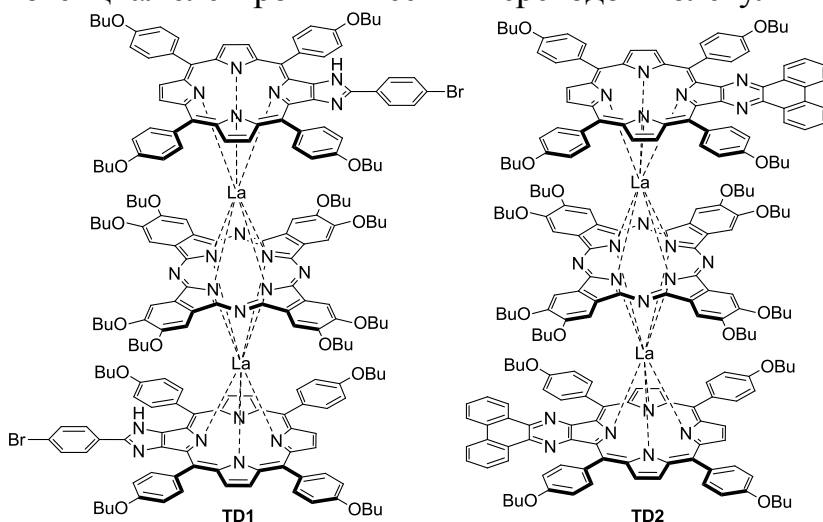
# ГЕТЕРОЦИКЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНА(III)<sup>1</sup>

А.И. Поддубная,<sup>1</sup> К.П. Бирин,<sup>1</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>1,2</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4. E-mail: kirill.birin@gmail.com

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: yulia@gic.ras.ru

Гетеролептические сэндвичевые комплексы лантанидов, содержащие порфириновые и фталоцианиновые лиганды, являются перспективными исходными соединениями для разработки молекулярных устройств хранения информации. Модификация лигандов позволяет направленно изменять физико-химические характеристики получаемых соединений, такие как число и потенциал электрохимических переходов молекулы комплекса.



В рамках представленной работы впервые показана возможность получения гетеролептических комплексов лантанидов, содержащих имидазол- и пирозин-аннелированные порфириновые лиганды. Опираясь на выявленное ранее влияние природы

лигандов в синтезе гетеролептических (порфиринов)(фталоцианинов) лантанидов [1], были получены тетра-(4-бутоксифенил)-порфирины, аннелированные с азот-содержащими гетероциклами. Взаимодействие ацетилацетата лантана, 4,5-дибутоксифталонитрила и соответствующего порфирина в присутствии DBU в качестве основания позволило получить целевые гетеролептические комплексы. Выход в случае имидазол-аннелированного порфирина составил 20%, в то время как пирозин-аннелированное соединение было получено с выходом 14%. В дальнейшем предполагается изучение электрохимических характеристик полученных комплексов.

[1] Birin K.P., Poddubnaya A.I., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Yu. *Macroheterocycles* 2017, 10 (4–5), 514–519.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-03-01003).

# РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ<sup>1</sup>

И.И. Шепелева<sup>1,2</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, Н.В. Коновалова<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>, П.А. Панченко<sup>3</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4; E-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

Резонансная передача энергии по Ферстеру (FRET) находит применение во многих областях науки и техники: в микробиологии, фотогальванических системах, химических датчиках. Известно, что эффективность этого процесса зависит от расстояния между донором и акцептором, и может быть точно отрегулирована путем изменения их взаимного расположения. Методы Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) предлагают уникальную возможность создания планарных систем с заданными расстояниями между молекулами флуорофоров (без их дополнительной химической модификации рис. 1).

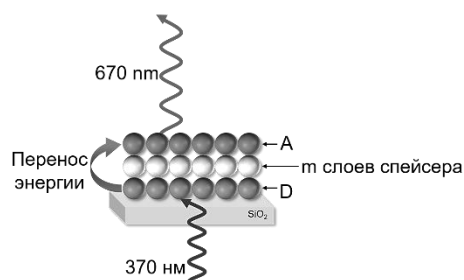


Рис. 1. Многослойная система, где монослой донора отделен от монослоя акцептора  $m$  слоями спейсера

Ранее с использованием метода ЛБ для близких по составу и строению флуорофоров нами было обнаружено, что в такой многослойной системе эффективность переноса энергии имеет максимум при толщине спейсера около 7 нм. В данной работе изучены смешанные монослои Ленгмюра и многослойные плёнки ЛБ и ЛШ, содержащие производное нафталимида в качестве донора энергии и производное тетрафенилпорфирина в качестве её акцептора. Установлено, что при сжатии такого

смешанного монослоя на поверхности воды эффективность переноса энергии изменяется в соответствии с теорией FRET. Однако для многослойных пленок ЛБ из этих смешанных монослоев наблюдаются значительные отклонения от теории. Для создания многослойных систем с разделёнными монослоями донора и акцептора нами был впервые использован метод ЛШ. Обнаружено, что независимо от состава спейсера (стеариновая кислота и октадециламин) эффективность передачи энергии в исследуемой системе достигает максимума при расстоянии между компонентами около 9 нм.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-03-00538 и 16-29-05284).

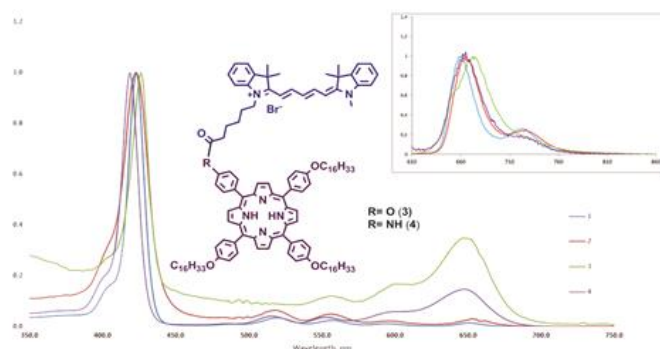
# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ КОНЬЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ<sup>1</sup>

Брагина Н.А., Жданова К.А., Градова М.А., Лобанов А.В., Миронов А.Ф.  
Московский технологический университет (ИТХТ),  
Москва, 119571, пр-кт Вернадского, 86; E-mail: n.bragina@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рака является одним из перспективных подходов для лечения злокачественных новообразований. Метод основан на введении фотосенсибилизатора (ФС), который при облучении светом генерирует крайне активные формы кислорода. Эффективность ФДТ зависит от многих факторов, таких как: химическая структура используемого ФС, способ его доставки, локализация клеток и т.д. Создание бинарных систем, сочетающих функции фототерапевтических и фотодиагностических агентов (так называемых тераностиков) является новым подходом к получению эффективных ФС.

Синтетические мезо-арилпорфирины все чаще используются в качестве агентов для ФДТ и модельных соединений в связи с их химической доступностью и удобством модификации периферийных заместителей макроцикла. Цианиновые красители имеют превосходные фотофизические свойства (высокая экстинкция и квантовый выход флуоресценции) и широко используются в биологической детекции, визуализации, ПЦР диагностике.

Данная работа посвящена синтезу бинарных конъюгатов порфиринов и цианинов и изучению их свойств. Были изучены два возможных подхода к синтезу таких гибридных систем.



Нами было показано, что вещества с подобными свойствами могут самособираться в мицеллоподобные наночастицы. Наночастицы формировали при различных соотношениях ТГФ/Н<sub>2</sub>О (50/50 и 25/75, об./об.). Методом динамического светорассеяния был установлен их размер (135 нм), а также наблюдалось довольно узкое распределение размеров частиц.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10092).

# НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ $\mu$ -КАРБИДО-БИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ(IV)

А.П. Кройтор<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>2</sup>, Ю.Г. Горбунова,<sup>2,3</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>2,3</sup>

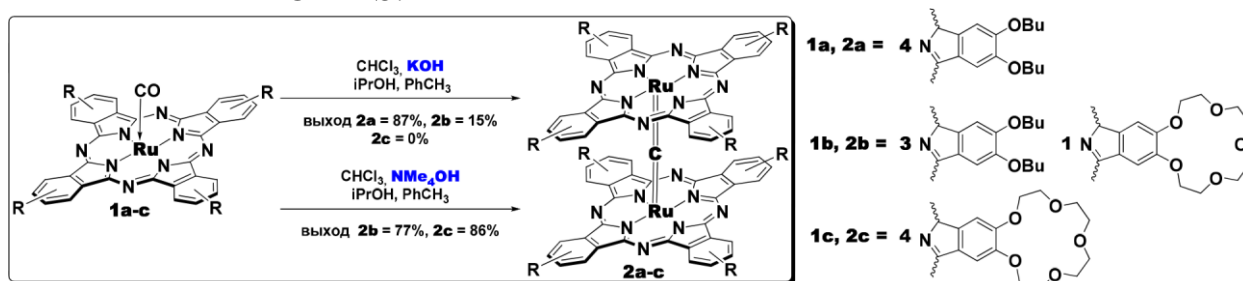
<sup>1</sup> Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, e-mail: last\_andrei@bk.ru;

<sup>2</sup> ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия;

<sup>3</sup> ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Синтез новых фталоцианинатов рутения является важной задачей, поскольку эти соединения активно используются в катализе и создании оптических материалов. Ранее, нами было показано, что при взаимодействии октабутоксифталоцианина с  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  в кипящем *o*-дихлорбензоле наряду с монофталоцианинатом рутения(II) **1a**, выделенным с выходом 68% неожиданно с выходом 22% образуется  $\mu$ -карбидодимер фталоцианината рутения(IV) **2a**, проявляющий каталитическую активность в реакциях переноса карбена [1]. В данной работе мы предложили метод направленного получения  $\mu$ -карбидодимеров **2a-c** из монофталоцианинатов рутения(II) **1a-c**, в том числе, содержащих 15-краун-5-эфирные заместители.

Было показано, что проведение реакции **1a** с  $\text{CHCl}_3$  в присутствии избытка  $\text{KOH}$  приводит к получению  $\mu$ -карбидодимера **2a** с выходом 87%. Введение в состав лиганда уже одного краун-эфирного заместителя приводит к снижению выхода **2b** до 15%, а димер **2c**, содержащий тетра-краун-фталоцианиновые лиганды в этих условиях не образуется, по-видимому, из-за конкурирующего взаимодействия катионов калия с краун-эфирными заместителями. В связи с этим, в качестве основания был использован  $\text{NMe}_4\text{OH}$ , катион которого не взаимодействует с краун-эфирными группами. Благодаря этому, удалось получить краун-замещенные карбидо-димеры **2b** и **2c** с выходами 77 и 86% соответственно. Комплексы были охарактеризованы методами ЭСП,  $^1\text{H}$ -ЯМР и MALDI-TOF MS.



[1] A. P. Kroitor *et al.*, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15651–15655.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (№ МК-141.2017.3).

# ФОТОХРОМНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА

Ивахненко А.А.<sup>1</sup>, Волошин Н.А.<sup>2</sup>, Арсланов В.В.<sup>3</sup>, Райтман О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

<sup>2</sup> НИИ ФОХ ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,

[pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

В настоящее время наблюдается прогрессирующее внимание исследователей к поиску новых фотохромных систем с одной стороны, а с другой - к детальному изучению природы фотохимических превращений соединений известных классов и, в частности, спироциклического типа. Spirocyclic соединения представляют собой уникальные молекулярные системы, способные, благодаря своему строению, к резкому изменению физико-химических свойств в результате фотореакции, что открывает широкие перспективы для их применения. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных органических поверхностей. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спиронафтоксазины, обладающие высокой термической стабильностью, и узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. В настоящей работе приведены результаты изучения фотохромных свойств раствора 5-(гексадецилокси)-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO 149) в ацетонитриле, а также пленок этого соединения на границе раздела воздух/вода с помощью метода монослоев Ленгмюра и оптоволоконной спектрофотометрии. Проведены сравнительные исследования фотохромизма SNO149 в ацетонитриле, хлороформе и на поверхности водной субфазы. Выявлены кинетические закономерности фотопревращений этого соединения под действием УФ-облучения и темновой релаксации. Анализ изотерм сжатия показал, что при облучении монослоя SNO149 ультрафиолетовым светом ( $\lambda=365\text{nm}$ ) площадь, занимаемая молекулой фотохрома на поверхности воды, увеличивается, что свидетельствует о сохранении СНО своих фотохромных свойств при переходе из растворов в двумерное конденсированное состояние. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности применения монослоев из СНО в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов, наноразмерных переключаемых оптоэлектронных и информационных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a*

## **ФОТОХРОМИЗМ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА SP1 В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА**

Ивахненко Д.А.<sup>1</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Любимова Г.В.<sup>2</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>,  
Арсланов В.В.<sup>3</sup>, Райтман О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

<sup>2</sup> ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,  
*pcss\_lab@mail.ru*

Синтез и исследование новых фотохромных материалов, способных обратимо менять спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава, представляют интерес для областей молекулярной электроники, поскольку подобные соединения могут быть использованы для создания элементов оптической памяти и молекулярных переключателей, трехмерных оптических устройств для хранения информации, фотоуправляемых магнетиков, а также могут найти применение в активных элементах молекулярных компьютеров. Spirocyclic соединения являются одним из наиболее перспективных и широко изучаемых классов фотохромов, способных при действии на них активирующего излучения образовывать окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависит фоточувствительность и другие рабочие характеристики системы. Spiropyrans и их производные стоят первыми в ряду фотохромных и термохромных соединений, благодаря их высокой квантовой эффективности в реакции фотоизомеризации и высокому выходу фотоиндуцированной мероцианиновой формы. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индол] (SP1). Проведены сравнительные исследования изменения свойств SP1 при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Установлено, что SP1 в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности воды и формирует истинный монослой. Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у изучаемого вещества резко возрастает склонность к агрегированию, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 640 нм. Разбавление молекул SP1 цетиловым спиртом позволяет понизить степень агрегации этого соединения в монослой и добиться полного растекания спиропирана (СП) по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии. Таким образом, доказано, что при переходе в планарное состояние СП сохраняет свои фотохромные свойства и обладает достаточно высокой стабильностью при многократных переключениях между различными состояниями, что открывает широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a*

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



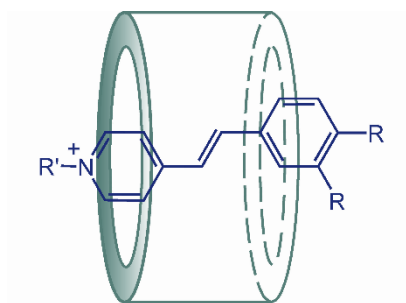


# САМОСБОРКА ФОТОАКТИВНЫХ ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ И КАВИТАНДОВ<sup>1</sup>

Александрова Н.А., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П.  
Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,  
ул. Новаторов, 7А-1; E-mail: 11aha11@rambler.ru

Краунсодержащие и метоксизамещенные стирилгетероциклы получены конденсацией метилгетероциклов с бензальдегидами в присутствии основания. Разработан синтез 18-краун-6-содержащего стирилпиридина конденсацией реагентов в среде  $As_2O$  [1].

Был разработан простой и эффективный способ синтеза краунсодержащих и метоксизамещенных гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина. Эти соединения получены последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования соответствующих стирилгетероциклов [2].



Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с макрогетероциклическими соединениями (кавитандами) –  $\beta$ -циклодекстринами и кукурбит[7]урилом - исследовали методами электронной и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии. Были определены псевдоротаксановое строение и устойчивость образующихся комплексов включения типа «гость–хозяин» [3].

1. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Н. А. Александрова, С. П. Громов *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 2459-2472.
2. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Н. А. Александрова, С. К. Сазонов, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 146-155.
3. Л. С. Атабекян, Н. А. Александрова, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. П. Громов, А. К. Чибисов *Химия высоких энергий*, 2017, 51, 204-209.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-00076), РФФИ (проект № 18-03-00214) и Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ФАНО.

# ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

Совокупность свойств металлопорфиринов обуславливает неиссякаемый интерес мирового научного сообщества к методам их синтеза, модификации, изучению физико-химических свойств, способствует их широкому применению в технике, технологии, медицине и т.д. Использование металлопорфиринов в каталитических процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров привело к необходимости изучения взаимодействия металлопорфиринов с пероксидом бензоила. Установлено, что в результате такого взаимодействия образуются изопорфирины.

В работе представлены результаты исследования взаимодействия цинк-, кобальт-, медь-, никель-порфиринов с пероксидами бензоила и лаурила в хлороформе. Полученные изопорфирины были изучены спектрофотометрическим методом (рис. 1), методом ЭПР-,  $^1\text{H}$  ЯМР-, масс-спектрометрии.<sup>1</sup>

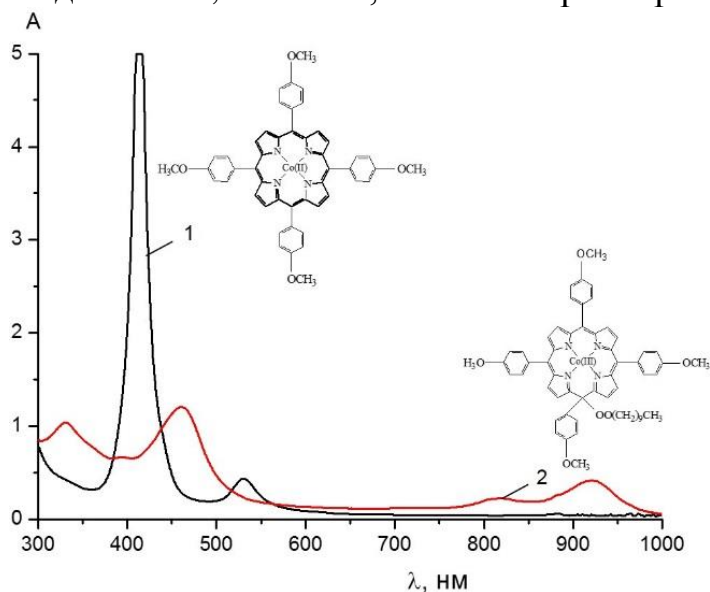


Рис. 1. Электронные спектры: 1 – тетра-*пара*-метоксипорфиринат кобальта(II), 2 – тетра-*пара*-метоксиизопорфиринат кобальта(III)

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-00986. ЭПР-измерения выполнены в рамках работы ЦКП ИГХТУ, при поддержке госзадания № 4.9109.2017/7.8.

# РЕДОКС-ИЗОМЕРИЯ АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ГОЛЬМИЯ

Градова М.А.<sup>1</sup>, Ягодин А.В.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2,3</sup>

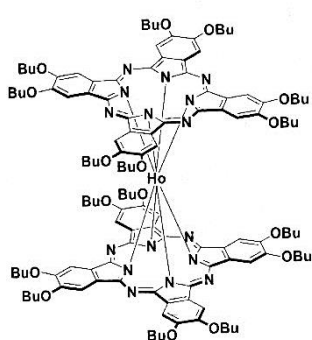
<sup>1</sup> *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31/4*

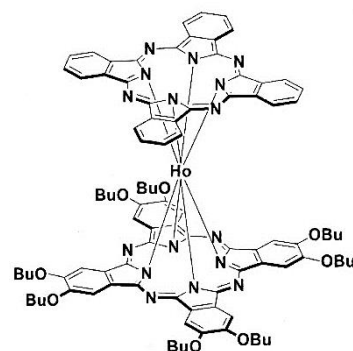
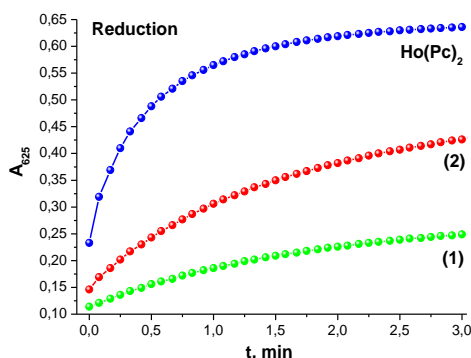
<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31.*

Сэндвичевые комплексы лантанидов с фталоцианинами являются перспективными материалами для нелинейной оптики, молекулярной электроники, а также для различных сенсорных устройств. В данной работе изучена редокс-изомерия трех сэндвичевых фталоцианинатов гольмия (III) – гомолептического комплекса (1), гетеролептического комплекса (2), а также незамещенного дифталоцианината гольмия  $\text{Ho}(\text{Pc})_2$  в водных растворах различных полимеров и детергентов.

Введение электронодонорных заместителей в макроцикл приводит к снижению редокс-потенциала металлокомплексов гольмия и изменению соотношения их редокс-форм в различных средах. Так, незамещенный  $\text{Ho}(\text{Pc})_2$  быстрее подвергается восстановлению в среде ДМФА и характеризуется преобладанием анионной формы, в то время как для гомолептического алкоксизамещенного металлокомплекса (1) наиболее характерно преобладание нейтральной радикальной формы и более быстрое и полное окисление в водных растворах полимеров и ПАВ. Гетеролептический комплекс (2) занимает промежуточное положение.



(1)



(2)

Полученные результаты подтверждают возможность регулирования редокс-потенциала металлокомплексов фталоцианина с лантанидами путем введения заместителей различной природы на периферии макроцикла, а также перспективность их применения в качестве активных компонентов при создании оптических редокс-сенсоров.

# СТАБИЛИЗАЦИЯ J- И H-АГРЕГАТОВ ФТАЛОЦИАНИНАТА АЛЮМИНИЯ (III) В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

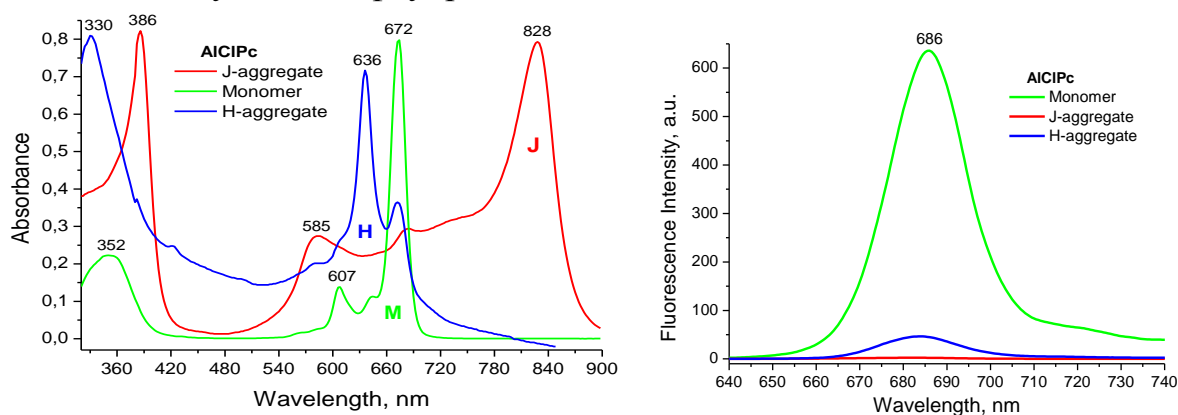
Градова М.А.<sup>1</sup>, Томлянович Е.О.<sup>1</sup>, Бычкова А.В.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина, 4.

На сегодняшний день большой интерес представляет возможность управления агрегационным состоянием, фотофизическими свойствами и фотохимической активностью тетрапирролов на надмолекулярном уровне за счет варьирования локальных параметров микроокружения в частично-упорядоченных средах. В данной работе описаны условия стабилизации надмолекулярных агрегатов двух типов (J- и H-агрегатов) фталоцианината алюминия (III) в водных растворах различных ПАВ и в полимерных пленках.

При иммобилизации в полимерной пленке на основе фторопласта Ф-62 хлорид фталоцианината алюминия (III) образует агрегаты H-типа (вероятнее всего, H-димеры), характеризующиеся гипсохромным смещением Q-полосы поглощения на 40 нм и полосы Sore на 20 нм (Рис. 1). При хранении пленки происходит смещение агрегационного равновесия от мономолекулярной формы хромофора с  $\lambda_{\max} = 675-680$  нм в сторону димерной формы с  $\lambda_{\max} 636-638$  нм, что сопровождается полным тушением флуоресценции.



В растворах ряда детергентов (неионогенного TX-100 и анионного SDS) в определенной области концентраций (0,1 – 2 ККМ) наблюдается формирование J-агрегатов, отличающихся значительным bathochromic shift Q-полосы в ближнюю ИК-область на 150 нм (с 675-680 нм до 820-830 нм) при смещении полосы Sore всего на 30 нм (с 355-356 нм до 383-385 нм) и тушением флуоресценции. При этом размер частиц в растворе, по данным динамического светорассеяния, составляет порядка 100 нм.

Таким образом, выбор оптимального носителя позволяет избирательно стабилизировать определенный тип надмолекулярных ансамблей AlCIPc.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00539).

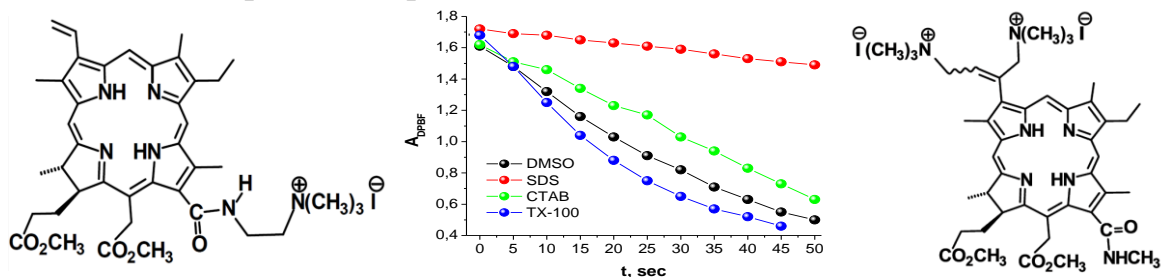
# ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА E6 В ВОДНЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

Градова М.А.<sup>1</sup>, Осташевская И.И.<sup>1</sup>, Градов О.В.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>1</sup>,  
Худяева И.С.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

<sup>2</sup> Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48. E-mail: belykh-dv@mail.ru

Амфифильные катионные производные хлорина е6 являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотоинактивации микроорганизмов из-за высокого сродства к липидным мембранам и положительного заряда молекул. Целью данной работы было выявление влияния присутствия фитольного фрагмента в молекулах моно- и дикатионных производных хлорина е6, обладающих антимикробной активностью [1], на их фотофизические свойства и фотодинамическую активность в водных растворах различных полимеров и детергентов.



Присутствие фитольного остатка в молекулах катионных хлоринов повышает их склонность к неспецифической агрегации в водных средах, что приводит к резкому снижению квантовых выходов флуоресценции и эффективности генерации синглетного кислорода при облучении. При этом в мицеллярном растворе неионного детергента TX-100 катионные хлорины с фитольным остатком обладают высокой фотодинамической активностью за счет эффективной сольubilизации мономолекулярной формы фотосенсибилизатора в неполярном ядре мицеллы.

В мицеллярном растворе анионного SDS было обнаружено резкое снижение фотохимической активности для монокатионного хлорина с фитольным фрагментом. Данный эффект может являться следствием особого расположения молекул амфифильного катионного хлорина в смешанных мицеллах с анионным ПАВ, которое затрудняет доступ молекулярного кислорода к активному центру фотосенсибилизатора.

1. Kustov A.V. et al. *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol.149. – P. 553-559.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 18-73-00304).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИМЕРА PLGA С МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ<sup>1</sup>

Фаустова М.Р.<sup>1</sup>, Моллаев М.Д.<sup>1</sup>, Заболотский А.И.<sup>2</sup>, Жунина О.А.<sup>2</sup>, Никольская Е.Д.<sup>1</sup>, Яббаров Н.Г.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>3</sup>, Северин Е.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения»,  
113149, Москва, Симферопольский б-р, 8, E-mail: e.severin@mail.ru

<sup>2</sup>АНО «Институт молекулярной диагностики», 117149, Москва, Симферопольский б-р, 8, E-mail: olga\_yarova@bk.ru

<sup>3</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: avlobanov@mail.ru

Известно, что константа диссоциации ( $K_d$ ) характеризует эффективность связывания лигандов с биополимерами. Таким образом, с помощью константы диссоциации (или константы связывания) можно оценить сродство полимера к субстанции и предсказать, с каким полимером или препаратом супрамолекулярные комплексы или частицы будут иметь наибольшее содержание действующего вещества. С целью изучения сродства металлокомплексов тетрафенилпорфирина:  $Fe^{III}ClTPP$ ,  $Mn^{III}ClTPP$ ,  $Ni^{II}TPP$  и  $Co^{II}TPP$  (МТПР) к сополимеру молочной гликолевой кислот (PLGA), использованному в качестве полимерной матрицы при получении субмикронных частиц, были проведены эксперименты по определению эффективности связывания. По графикам, построенным в координатах «оптическая плотность – концентрация» были найдены константы диссоциации, рассчитанные по формуле:  $tg\alpha = 1/K_d$ .

МТПР	$Fe^{III}ClTPP$	$Mn^{III}ClTPP$	$Co^{II}TPP$	$Ni^{II}TPP$
$K_d$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты подтверждают высокий уровень связывания металлопорфиринов с полимером и формирование комплекса типа PLGA-МТПР. Значения констант диссоциации коррелируют с данными общего содержания металлопорфиринов в частицах.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-04-01009).

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРИЛПОРФИРИНОВ

Киселев А.Н.<sup>1</sup>, Шарапов М.Ф.<sup>2</sup>, Градова М.А.<sup>3</sup>, Лобанов А.В.<sup>3</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>

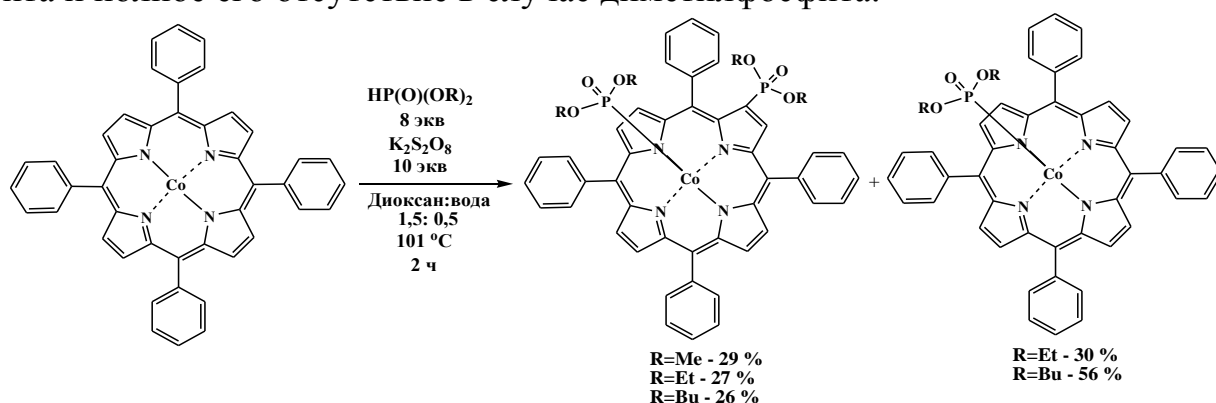
<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
Иваново, ул. Академическая, 1; E-mail: scatol@yandex.ru

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,  
Шереметьевский проспект, 7;

<sup>3</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Перспективным направлением в современной химии порфиринов является модификация тетрапиррольного макроцикла с помощью С-Н-функционализации. Синтез макрогетероциклических соединений различной структуры необходим для использования их при изготовлении фотонных и полупроводниковых материалов, изучения и моделирования биологических систем, получения надмолекулярных ансамблей, обладающих сенсорными и каталитическими свойствами [1]. Целью настоящей работы было введение в порфириновый макроцикл фосфорильных заместителей и изучение свойств продуктов фосфорилирования.

Показано, что для протекания фосфорилирования нет необходимости в получении галоген-замещённых порфиринов и использовании палладиевого катализатора, что существенно упрощает синтетический путь. Установлено, что катализатором являются металлокомплексы порфиринов с марганцем и кобальтом, а фосфорильный остаток присоединяется в  $\beta$ -положение либо в мезо-положение с одновременным аксиальным присоединением. Продуктов фосфорилирования по фенильным фрагментам обнаружено не было. При использовании для фосфорилирования тетрафенилпорфината кобальта ряда фосфитов  $\text{HP(O)(OR)}_2$  (R = Me, Et, Bu) было замечено снижение выхода продуктов аксиального присоединения: 56 % для ди-*n*-бутилфосфита, 30 % в случае диэтилфосфита и полное его отсутствие в случае диметилфосфита.



Таким образом, оптимизация условий синтеза позволила получить новые порфирины, модифицированные по мезо- и  $\beta$ -положению, с хорошим выходом.

1. Bessmertnykh-Lemeune A.G., Christine S., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu., Guillard R. *Macroheterocycles*. – 2014. – Vol. 7(2). – P. 122-132.

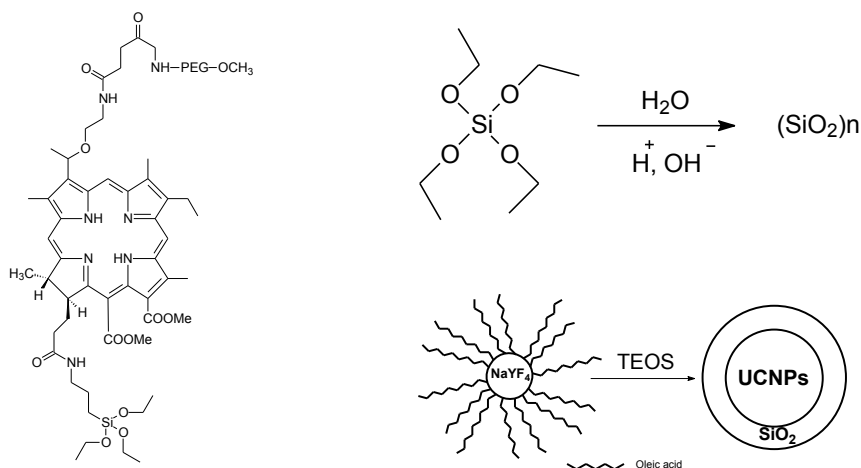


# КОМПЛЕКСЫ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ С АПКОНВЕРСИОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ФДТ

Николаева М.Е., Нечаев А.В., Миронов А.Ф.

ФГБОУ ВО "Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий)", Москва, e-mail: mesarycheva@gmail.com

Было синтезировано новое производное хлорофилла *a*, на основе хлорофиллина *rb*. Полученное соединение содержит гидрофильный остаток метилового эфира полиэтиленгликоля-2000 и остаток 3-аминопропилтриэтоксисилана в виде амидов по 3- и 17<sup>3</sup>-положению соответственно. Известно, что тетраэтилортосилан полимеризуется в присутствии воды в кислых или основных условиях, что позволяет нам создать кремниевую оболочку на поверхности гидрофобных наночастиц.



Данное производное хлорофиллина *rb* используется для образования комплексов с гидрофильными апконвертирующими наночастицами, содержащими ионы иттербия и эрбия. Эти нанокристаллы обладают высокими квантовыми выходами и коэффициентом конверсии апконвертирующей флуоресценции. Интенсивная полоса поглощения в электронном спектре хлорофиллов (665 нм) практически полностью совпадает с одной из основных полос флуоресценции наночастиц (660 нм). В результате наблюдается характерное явление FRET с высокими временами жизни. Подобные комплексы могут использоваться в фотодинамической терапии рака.

# БИС-АРИЛВИНИЛЕНБЕНЗОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КРАУН-ЭФИРНЫЙ ФРАГМЕНТ, ОСНОВА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>

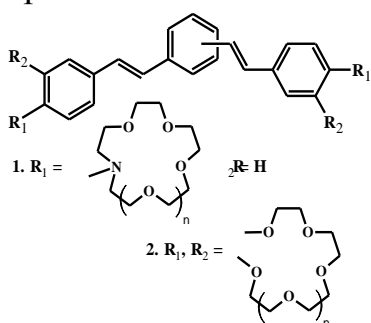
Нуриев В.Н.<sup>1</sup>, Моисеева А.А.<sup>1</sup>, Мамедова С.Ф.<sup>2</sup>, Александрова Н.А.<sup>3</sup>,  
Подъячева Е.С.<sup>3</sup>, Громов С.П.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3; E-mail: nvn@org.chem.msu.ru

<sup>2</sup>Филиал МГУ в Баку, Азербайджан, Баку, Бинагадинский район, поселок Ходжасан, Университетская улица, 1

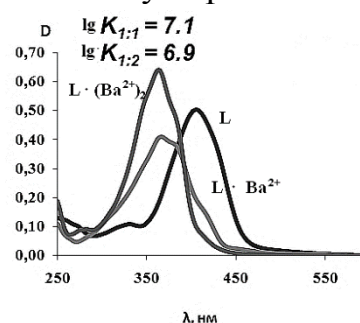
<sup>3</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Новаторов улица, 7а, корпус 1; E-mail: spgromov@mail.ru

Бис-арилвинилбензолы – уникальный класс органических ненасыщенных соединений, который в настоящее время рассматривается, как перспективный источник базовых компонент, пригодных для создания молекулярных сенсоров и люминесцентных материалов [1]. Модифицируя скелет таких соединений путем добавления рецепторных фрагментов краун-эфирного типа и влияя на электронные свойства сопряженной системы, мы получаем возможность конструировать супрамолекулярные системы с регулируемыми фотофизическими характеристиками и способностью к фотохимическому переключению [2].



**1, 2** (мета, пара,  $n = 1, 2$ )

В настоящей работе были разработаны и оптимизированы доступные процедуры синтеза для всех представителей этого семейства. Анализ спектров поглощения, флуоресценции и редокс-характеристик для синтезированных лигандов в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов свидетельствует о склонности к самосборке супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии.



Спектрофотометрическое титрование  
(**L** = **1**, пара,  $n = 2$ )  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

1. S. Wang, Y. Liu, H. Liu, G. Yu, Y. Xu, X. Zhan, F. Xi, D.Z. Daoben. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10618-10621.
2. S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, L.G. Kuz'mina, S.S. Basok, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard. *New. J. Chem.*, 2011, **35**, 724-737.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00076).

# КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ЖЕЛЕЗО(III)ПОРФИРИНА<sup>1</sup>

Ольхов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Тюбаева П.М.<sup>1,3</sup>, Карпова С.Г.<sup>3</sup>, Лобанов А.В.<sup>1,2</sup>, Попов А.А.<sup>1,3</sup>, Иорданский А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва; aolkhov72@yandex.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Работа посвящена созданию и исследованию перспективных матриц с антисептическими свойствами на основе нано- и микроволокнистых нетканых материалов, получаемых методом электроформования (ЭФ). Метод основан на вытягивании полимерного раствора в тонкую струю в поле действия механических и электростатических сил и формированием волокна с диаметрами от 10 нм до 10 мкм.

Для формования волокон использовали биополимер - полигидроксибутират (ПГБ) серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией BIOMER® (Германия). В качестве модифицирующего вещества для создания волокнистых матриц с антисептическими свойствами использовали комплекс железа(III) с тетрафенилпорфирином (FeClTPP). Концентрация ПГБ в растворе составляла 7% (масс.). Содержание FeClTPP в формовочном растворе составляло 1-5% (масс.), относительно массы ПГБ. Исследование структуры образцов проводили методами ЭПР, ЭСП, ДСК и СЭМ.

Введение FeClTPP в полимерные волокна приводит к заметным изменениям кристаллической организации ПГБ и изменениям геометрических параметров и плотности упаковки волокон. Для образующегося единичного волокна наблюдается последовательность цилиндрических фрагментов и веретеноподобных элементов. При добавлении FeClTPP средний диаметр цилиндрических элементов таких волокон увеличивается от 1-3 мкм до 4 мкм, а веретеноподобные структуры практически полностью исчезают. Подобный эффект связан с увеличением электропроводности формовочного раствора ПГБ в присутствии FeClTPP. Биологические испытания нетканых материалов показали, что волокна, содержащие FeClTPP, активны в отношении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена на базе ЦКП "Новые материалы и технологии" ИБХФ РАН.

# АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЭГ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА $E_6$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ<sup>1</sup>

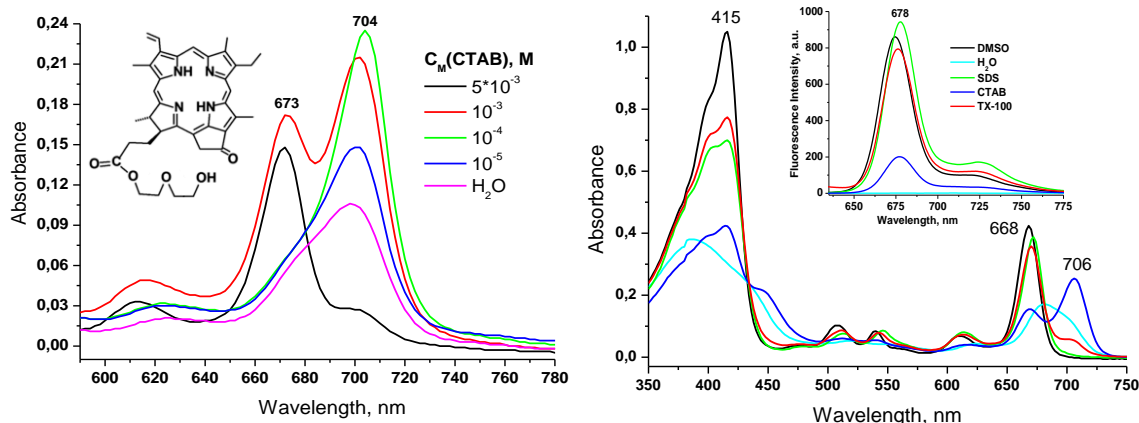
Осташевская И.И.<sup>1</sup>, Градова М.А.<sup>1</sup>, Градов О.В.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>1</sup>,  
Старцева О.М.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com*

<sup>2</sup> *Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; E-mail: belykh-dv@mail.ru*

Современные фотосенсибилизаторы хлоринового ряда, содержащие олигоэтиленгликольные заместители в макроцикле, отличаются высокой фотоиндуцированной цитотоксичностью, биодоступностью и низкой темновой токсичностью [1]. В настоящей работе изучено агрегационное поведение ДЭГ- и ТЭГ-замещенных хлоринов в мицеллярных системах.

Показано, что для ДЭГ-замещенного производного хлорина  $e_6$  при самоассоциации в домицеллярном растворе катионного ПАВ (СТАВ) характерно образование агрегатов  $J$ -типа, отличающихся выраженным батохромным смещением обоих максимумов поглощения на 50 нм и полным тушением флуоресценции. Максимальное образование агрегатов  $J$ -типа наблюдается при концентрации СТАВ в 0,1 мМ, что на порядок ниже величины ККМ для данного ПАВ. По-видимому, наблюдаемые в спектрах поглощения полосы  $J$ -агрегатов хлорина отражают экситонное взаимодействие соседних макроциклов в составе надмолекулярных ассоциатов хлорин-ПАВ. В мицеллярных растворах других детергентов преобладает мономолекулярная солюбилизированная форма хлоринов.



Таким образом, природа солюбилизатора оказывает существенное влияние на агрегационное состояние хлориновых фотосенсибилизаторов.

1. Pylina Y.I. et al. *International Journal of Molecular Sciences*. – 2017. – Vol. 18 (1). – P. 103.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 18-73-00304).

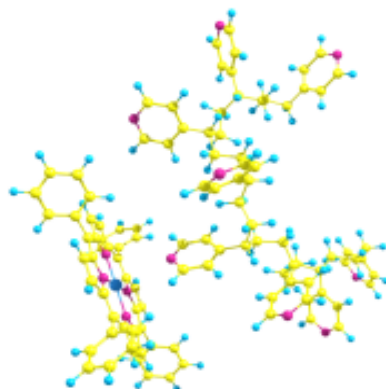
# ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Петрова М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ Макрогетероциклических соединений, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Россия*

Все процессы образования комплексов на основе пиридилсодержащих полимеров с металлопорфиринами и их аналогами наиболее эффективно протекают в среде органических растворителей. В связи с этим закономерности их образования и стабильности будут в первую очередь определяться свойствами раствора полимера.

В работе были исследованы образцы сополимеров стирола и 4-винилпиридина при различном соотношении мономеров, а так же образцы поли-4-винилпиридина (полученные в разных условиях) модифицированные тетрафенилпорфирином цинка. Для наиболее эффективного проведения реакций в растворе, данные образцы были исследованы вискозиметрическим методом. Подобранные соответствующие по качеству растворители, оценено взаимодействие растворителя с полимером, изучена структура раствора, рассчитан параметр макромолекулярного клубка: среднее квадратичное расстояние между концами цепей и представлен удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера. Далее методом динамического рассеивания света (ДРС) были определены молекулярные массы и гидродинамические радиусы частиц в разбавленных растворах (в различных растворителях) в диапазоне температур от 20° до 35°С. Наблюдается хорошая согласованность данных полученных вискозиметрическим методом и методом ДРС.<sup>1</sup>



*Рис.1. Экстраординация сополимера 4-винилпиридина со стиролом цинковым комплексом.*

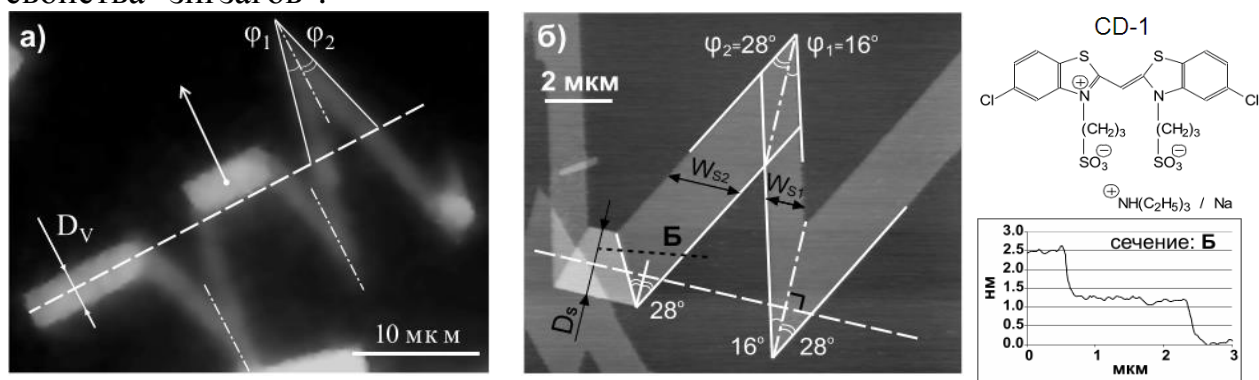
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-00986

# НАБЛЮДЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ J-АГРЕГАТОВ

Позин С.И.\*, Прохоров В.В., Перельгина О.М., Мальцев Е.И.  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
119071, Москва, Ленинский просп. д. 31, к. 4; e-mail: sergip74@gmail.com

Морфология и структура J-агрегатов, формирующихся в объёме раствора, во многом зависит от геометрии образующих их молекул, прежде всего от того насколько они планарны. Известно, что J-агрегаты полиметиновых красителей, сформированные в объёме раствора из планарных молекул, обычно имеют морфологию листов или трубок. Причём, в этом случае диаметр трубок на 2-4 порядка превосходит толщину её стенки (~ 1 нм). Также было выяснено, что трубчатые J-агрегаты являются доминирующим морфологическим видом на поздних стадиях эволюции в водных растворах [1]. Поскольку трубка это одна из типичных форм J-агрегатов, интересно пронаблюдать и объяснить особенности разрушения трубок при воздействии внешних сил, например при их адсорбции на подложку.

В этом сообщении мы предоставляем результаты изучения осаждённых на слюду трубчатых J-агрегатов монометинцианина CD-1. Трубки, будучи достаточно жёстким образованиями, теряют свою форму лишь на финальной стадии осаждения под действием сил адгезии. Деструкция трубок может происходить по-разному: трубки могут просто сплющиваться до состояния бислоя, а могут, катясь по подложке, испытывать комбинацию процессов отслаивания и размотки, образуя характерные структуры (см. рис. 1). "Зигзаги" как никакие другие отслоения демонстрируют достаточно совершенную спайность монослойной стенки трубок. Предложены структурные модели, объясняющие появление и свойства "зигзагов".



**Рис. 1.** Деструкция трубчатых J-агрегатов с образованием монослойных "зигзагов". **а)** Кадр из видео флуоресцентной оптической микроскопии. **б)** АСМ-изображение зигзага на слюде. Сечение через моно- и би-слойный участки зигзага - вдоль линии **Б**.

## Литература:

[1] В.В. Прохоров, С.И. Позин, О.М. Перельгина, В.И. Золотаревский, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников. Материаловедение. 10 (2016) 19-26.

# СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЗА-ФОСФОРИЛ ПОДАНДА<sup>1</sup>

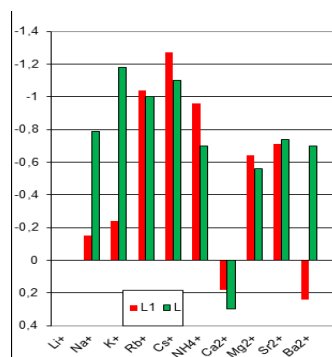
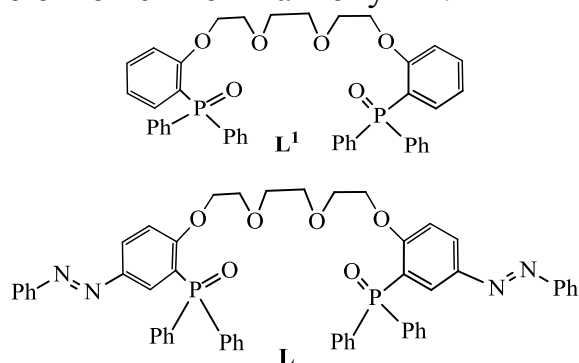
Рогачева Ю.И.<sup>2</sup>, Иванова И.С.<sup>1</sup>, Пятова Е.Н.<sup>1</sup>, Цебрикова Г.С.<sup>3</sup>,  
Баулин В.Е.<sup>2,3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Россия,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

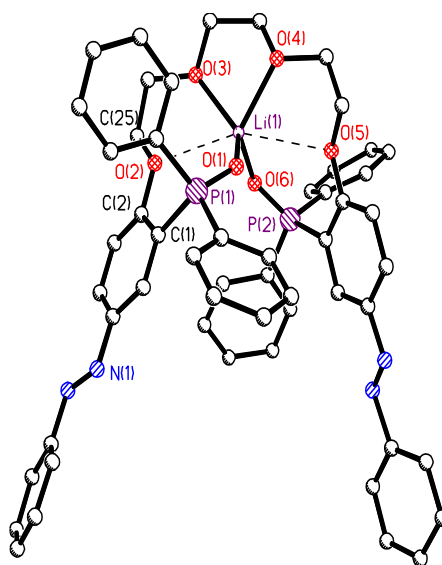
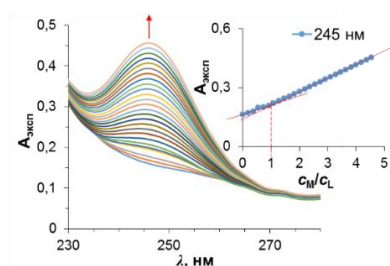
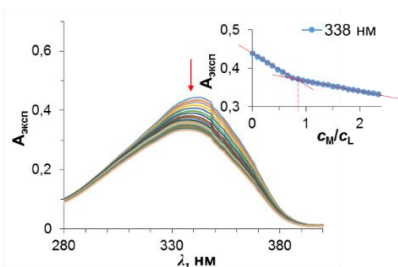
<sup>2</sup> Институт физиологически активных веществ РАН. Россия, 142432,  
г. Черноголовка, Северный проезд, 1

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.  
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Впервые синтезирован фосфорилподанд -1,8-бис[2(дифенилфосфорил) фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (L), содержащий хромофорные группы. Получены ИК-, ЭСП поглощения и изучены ионоселективные свойства L по отношению к катиону Li<sup>+</sup>.



Методом РСА установлена кристаллическая структура литиевого комплекса состава M : L = 1:1.



<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках государственного задания 2018 года (темы № 0088-2014-0001, №0081-2014-0015, № 0090-2017-0024) и при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 38.

# АГРЕГАЦИЯ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ В НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

Н.Б. Сульtimoва<sup>1</sup>, Н.А. Рубцова<sup>2</sup>, В.А. Илатовский<sup>2</sup>,  
А.В. Лобанов<sup>2</sup>, М.Я. Мельников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4,

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4,  
e-mail: avlobanov@mail.ru

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Для получения водосовместимых форм металлофталоцианинов с  $p$ -,  $d^0$ - и  $d^{10}$ -металлами (MPC, где M – AlCl, Mg, Zn, SiL<sub>2</sub>) были разработаны их супрамолекулярные комплексы на основе нанокремнезема (60-100 нм). Выявлена способность MPC к образованию агрегатов разных типов в супрамолекулярных системах, что приводит к изменению фотофизических и фотохимических свойств металлокомплексов. Показано, что H-агрегаты MPC проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O<sub>2</sub> с образованием АФК (триплет-триплетный перенос энергии и флуоресценция невозможны). Мономеры и J-агрегаты MPC флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Размеры J-агрегатов MPC составляют 20-40 нм. J-Агрегаты по спектральным свойствам ( $\lambda_{\text{abs}}(\text{MPC}) = 740\text{-}830$  нм,  $\tau(^1\text{MPC}) = 0.7$  мс) соответствуют требованиям к фотосенсибилизаторам, а также имеют полосу флуоресценции при 750 нм. Данные результаты позволяют использовать супрамолекулярные системы с мономерными и агрегированными металлокомплексами фталоцианинов в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии ряда заболеваний, флуоресцентной диагностики, фотокатализа, моделирования фотобиологических процессов.

Обнаружено, что супрамолекулярные комплексы на основе агрегатов фталоцианинов и нанокремнезема селективно накапливаются в клетках экспериментальной модели атеросклероза, не оказывают фото- и темнового цитотоксического действия (апоптоз, некроз, постапоптотический некроз) и не приводят к изменению гранулярности лимфоцитов. Проявляя интенсивную флуоресценцию, агрегаты позволяют визуализировать очаги поражения, что можно использовать для диагностики атеросклероза и повреждений сосудистой стенки.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00539).



# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИДА И ЖЕЛЕЗО(III)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА<sup>1</sup>

Ю.В. Тертышная<sup>1</sup>, А.В. Хватов<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: terj@rambler.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва;

В настоящее время активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых полимеров, среди которых выделяют полилактид. Значительный интерес представляет разработка материалов биомедицинского назначения на основе полилактида и металлокомплексов порфиринов.

В данной работе получены пленочные композиты на основе полилактида и комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином с содержанием 0.5-3% (масс.). Новые композиты исследованы методами оптической микроскопии, спектрофотометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ электронных спектров позволил сделать вывод о наличии фазовых включений порфирина в матрице полилактида. Методом оптической микроскопии показано, что эти включения имеют размер около 200 мкм. Обнаружено, что температура плавления полилактида снижается на 1-3 °С с увеличением содержания порфирина в композициях. При проведении эксперимента при температуре  $40 \pm 1$  °С показано, что степень кристалличности полилактида в композициях несколько увеличивается, но не превышает степень кристалличности исходного чистого полилактида. Температура плавления при этом почти не меняется, что не оказывает негативного действия на механические характеристики полимерной матрицы: относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении меняются незначительно.

Таким образом, полученные пленки представляют интерес для создания асептических биосовместимых материалов. В настоящее время проводится определение физико-механических характеристик новых композитов и их тестирование на бактерицидную активность.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00539).

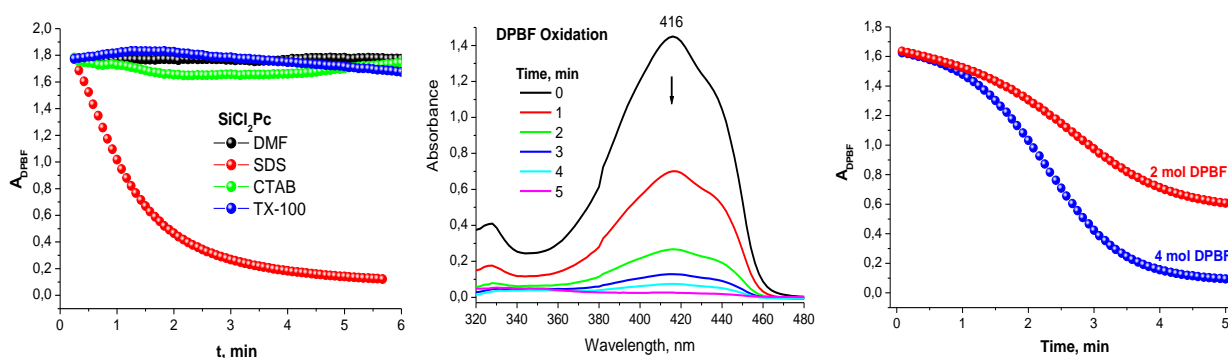
# ТЕМНОВАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИХЛОРИДА ФТАЛОЦИАНИНА КРЕМНИЯ (IV) В МИЦЕЛЛАХ АПАВ

Е.О. Томлянович, М.А. Градова, А.В. Лобанов

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, ул. Косыгина, 4; E-mail: m.a.gradova@gmail.com.*

Металлокомплексы фталоцианина используются в качестве компонентов фотосенсибилизаторов и гетерогенных катализаторов благодаря сочетанию ценных фотофизических свойств тетрапиррольного макроцикла и способности иона металла к координации аксиальных лигандов. Использование мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) для солюбилизации тетрапиррольных соединений в водной среде позволяет не только регулировать агрегационное состояние металлокомплексов, но и получать гибридные супрамолекулярные структуры с эмерджентными свойствами, фотофизические свойства которых определяются параметрами микроокружения в микрогетерогенных системах.

В данной работе изучена темновая каталитическая активность дихлорида фталоцианина кремния (IV) ( $\text{SiCl}_2\text{Pc}$ ) в реакции окисления модельного субстрата - DPBF (1,3 – дифенилизобензофуран) в мицеллах анионного ПАВ (SDS). Показано, что при добавлении  $\text{SiCl}_2\text{Pc}$  к мицеллярному раствору SDS, содержащему DPBF, в отсутствие облучения происходит быстрое окисление субстрата, сопровождающееся обесцвечиванием раствора и полным тушением флуоресценции, в то время как в мицеллах других ПАВ (катионный СТАВ, неионные TX-100, Tween-20 и Tween-80) подобного эффекта не наблюдается. При этом скорость реакции окисления DPBF не зависит от концентрации  $\text{SiCl}_2\text{Pc}$  и определяется только количеством восстановленного органического субстрата, снижаясь в присутствии восстановителя - аскорбиновой кислоты. Для других металлокомплексов фталоцианина, таких как  $\text{ZnPc}$ ,  $\text{MgPc}$  и  $\text{AlClPc}$ , было показано отсутствие каталитической активности как в среде DMF, так и в водных мицеллярных растворах различных ПАВ без облучения.



Таким образом, солюбилизующая система позволяет контролировать не только агрегационное состояние и фотофизические свойства молекул тетрапиррольных соединений, но и их каталитическую активность в водных микрогетерогенных средах, что расширяет возможности их применения.

# ФОТОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСА С УЧАСТИЕМ БИСАММОНИЙНОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИОСТИРИЛПИРИДИНА<sup>1</sup>

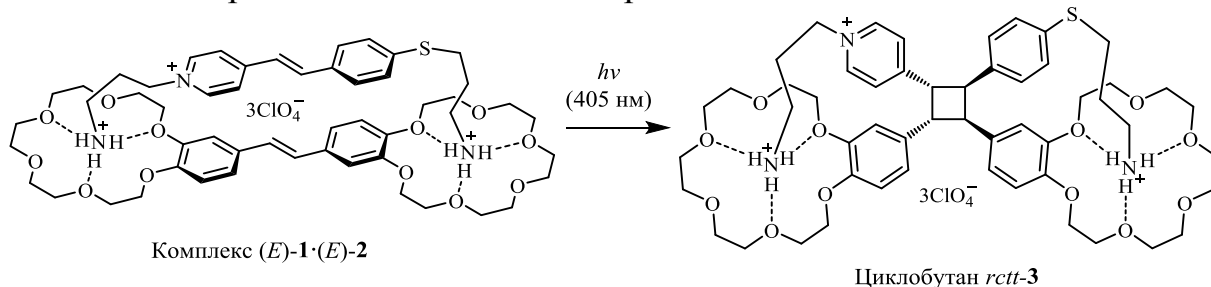
Е.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, Т.П. Мартыянов<sup>1,2</sup>, И.Г. Стрельников<sup>2</sup>, С.К. Сазонов<sup>2</sup>,  
А.И. Ведерников<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>2</sup> Центр фотохимии РАН, Москва; E-mail: en-ushakov@mail.ru

В последние два десятилетия был предложен ряд супрамолекулярных подходов к управлению эффективностью и селективностью реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) олефинов. Большинство разработанных методов применимы к реакциям авто-ФЦП (фотодимеризации), тогда как супрамолекулярные реакции кросс-ФЦП остаются малоизученными. В особенности это касается реакций между электронодонорным и электроноакцепторным олефинами, когда параллельно может идти процесс фотопереноса электрона. Ранее мы детально изучили фотохимию супрамолекулярного комплекса между бис(18-краун-6)стильбенем (*E*)-**1** (донор) и бисаммонийным производным дипиридилэтилена (акцептор). Было установлено, что при фотовозбуждении комплекса происходит сверхбыстрый процесс переноса электрона, который полностью исключает протекание других фотореакций.

Недавно мы разработали синтез бисаммонийного производного тиостирилпиридина (*E*)-**2**, обладающего более слабыми акцепторными свойствами по сравнению со своим дипиридилэтиленовым аналогом.



Экспериментальные и теоретические исследования показали, что (*E*)-**1** и (*E*)-**2** способны образовывать в растворе прочный донорно-акцепторный комплекс псевдоциклического строения. Комплексообразование приводит к значительному падению квантовых выходов флуоресценции и *транс-цис*-фотоизомеризации соединений (*E*)-**1** и (*E*)-**2** вследствие конкурирующего процесса фотопереноса электрона. При облучении комплекса (*E*)-**1**·(*E*)-**2** светом с длиной волны 405 нм (селективное возбуждение красителя **2**) наблюдается малоэффективная, но селективная реакция кросс-ФЦП, дающая производное циклобутана *rctt*-**3**. Установлено, что при длительном облучении выход *rctt*-**3** может достигать более 80%.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 14-13-00076).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПОТЕНЦИАЛА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛОПОРФИРИН/АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА<sup>1</sup>

М.Р. Фаустова<sup>1</sup>, М.Д. Моллаев<sup>1</sup>, М.Б. Сокол<sup>2</sup>, О.А. Жунина<sup>2</sup>, Е.Д. Никольская<sup>1</sup>,  
Н.Г. Яббаров<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>3</sup>, Е.С. Северин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения»,  
113149, Москва, Симферопольский б-р, 8, E-mail: e.severin@mail.ru

<sup>2</sup>АНО «Институт молекулярной диагностики», 117149, Москва, Симферополь-  
ский б-р, 8, E-mail: olga\_yarova@bk.ru

<sup>3</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской акаде-  
мии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: avlobanov@mail.ru

Известно, что металлокомплексы порфиринов катализируют окисление аскорбиновой кислоты, проявляя таким образом противоопухолевые свойства [1, 2]. Однако существенным недостатком, лимитирующим применение МТРР, является их ограниченная растворимость. В связи с этим были разработаны подходы к созданию полимерных субмикронных частиц, содержащих  $Mn^{III}Cl$ -,  $Fe^{III}Cl$ -,  $Ni^{II}$ - и  $Co^{II}$ -тетрафенилпорфирины (МТРР). Частицы, полученные методами преципитации и одинарного эмульгирования, обладали размером в диапазоне 190-300 нм, дзета-потенциалом  $-(10-17)$  мВ и общим содержанием порфирина 3-8%. Комплексы МТРР и их субмикронные формы в комбинации с аскорбиновой кислотой были протестированы на противоопухолевую активность *in vitro* в отношении линии клеток MCF 7. Установлено, что субмикронные формы  $Fe^{III}Cl$ ТРР и  $Mn^{III}Cl$ ТРР в 2 раза повышают цитотоксическую активность самих порфиринов в комбинации с аскорбиновой кислотой, в то время как для  $Ni^{II}$ ТРР и  $Co^{II}$ ТРР данный эффект не выражен. Методом флуоресцентной микроскопии показано, что активность  $Fe^{III}Cl$ ТРР и  $Mn^{III}Cl$ ТРР проявляется за счет образования активных форм кислорода.

1. Heer C.D., Davis A.B., Riffe D.B., Wagner B.A., Falls K.C., Buettner G.R., Beardsley R.A., Riley D.P., Allen B.G., and Spitz D.R. // *Antioxidants*. 2018. V. 7. № 18. P. 119.

2. Tovmasyan A., Sampaio R.S., Boss M.K., Bueno-Janice J.C., Bader B.H., Thomas M., Reboucas J.S., Orr M., Chandler J.D., Go Y.M., Jones D.P., Venkatraman T.N., Haberle S., Kyui N., Lascola C.D., Dewhirst M.W., Spasojevic I., Benov L., Batinic-Haberle I. // *Free Radical Biology and Medicine*. 2015. V. 89. P. 1231.

---

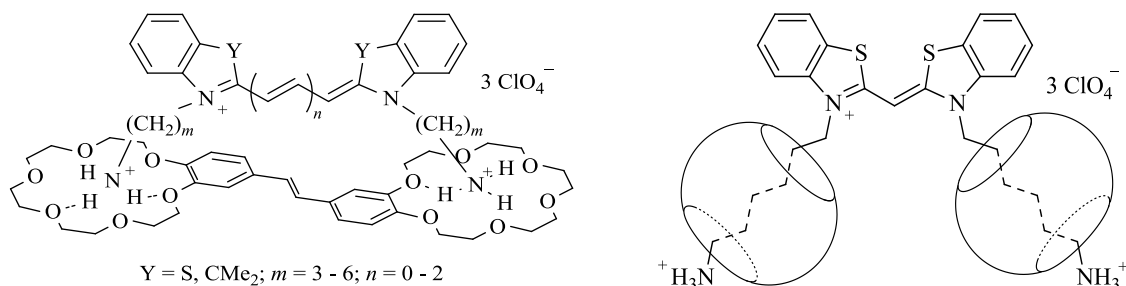
<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-04-01009).

# ФОТОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АММОНИЙНЫМИ ГРУППАМИ

М.В. Фомина<sup>1</sup>, А.С. Никифоров<sup>1</sup>, В.Г. Авакян<sup>1</sup>, Н.А. Курчавов<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН  
<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Одним из наиболее важных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к формированию устойчивых супрамолекулярных систем, является водородная связь. В этом отношении представляют интерес цианиновые (полиметиновые) красители, содержащие аммонииоалкильные заместители различной длины при атомах азота гетероциклических остатков [1], что создает новые возможности для их самосборки в фотоактивные супрамолекулярные системы с участием водородных связей.



Было исследовано комплексообразование цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном [2] и кукурбит[5,7]урилами (CB[5,7]) [3]. Обнаружено образование супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии, определены константы их устойчивости, найдена зависимость устойчивости комплексов от структуры красителя. Строение супрамолекулярных комплексов подтверждено квантово-химическими расчетами [3]. Найденные закономерности образования супрамолекулярных комплексов цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном и CB[5,7] могут быть использованы при конструировании на их основе фотоактивных супрамолекулярных систем [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-13-00076) и РФФИ (18-03-00214).

1. S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, et al. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5898-5907.
2. M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, et al. *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 295-297.
3. M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, V.G. Avakyan, et al. *J. Photochem. Photobio. A.*, 2018, **353**, 34-45.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГАЛЛИЯ С 1,4,7,10- ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАН-1,4,7,10- ТЕТРАКИС(МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ)<sup>1</sup>

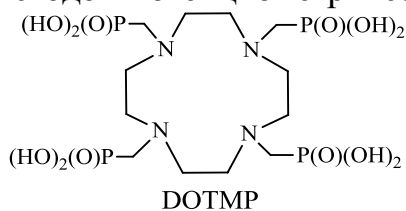
Г.С. Цебрикова<sup>1</sup>, Р.Т. Барсамян<sup>2</sup>, В.П. Соловьев<sup>1</sup>, В.Е. Баулин<sup>1,3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Ленинский пр-т, 31/4; E-mail: tsebrikova@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский технологический университет, Москва, пр-т Вернадского, 86/3

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Северный  
пр., 1

<sup>68</sup>Ga является одним из наиболее перспективных радионуклидов в ядерной медицине. Ранее были синтезированы водорастворимые цикленсодержащие фосфоновые кислоты с боковыми заместителями различной длины и определена остеотропность ряда радиофармпрепаратов <sup>68</sup>Ga на их основе [1]. Методом прямой радиометрии обнаружено повышенное накопление этих препаратов в костных мозолях, которые являются моделями онкологических патологий. В данной работе изучено комплексообразование Ga<sup>3+</sup> с наиболее перспективным лигандом 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метиленфосфоновой кислотой) DOTMP методом потенциометрического титрования.



С помощью программы ChemEqui впервые определены все 8 констант протонирования DOTMP и значения констант устойчивости комплекса Ga<sup>3+</sup> с DOTMP. Полученная константа образования комплекса Ga<sup>3+</sup> с депротонированным лигандом DOTMP, равная 27.81, больше соответствующей константы комплекса Ga<sup>3+</sup> с наиболее используемым в радиофармацевтике лигандом DOTA (logK = 21.3), а также больше константы комплекса Ga<sup>3+</sup> с белком плазмы трансферинном (logK = 19.8), что делает лиганд DOTMP чрезвычайно перспективным для использования в радиофармацевтике. Построены диаграммы распределения протонированных форм кислоты DOTMP и комплексов Ga<sup>3+</sup> с DOTMP в зависимости от pH, представляющие несомненный интерес при создании РФП на основе комплекса <sup>68</sup>Ga с DOTMP.

## Литература

1. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашикова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Марук А.Я., Лунёв А.С., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2015. 85. 9. С. 1490-1498.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00685).

# МОДИФИКАЦИЯ ФОСФОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ФТАЛОЦИАНИНОВ КАК МЕТОД НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<sup>1</sup>

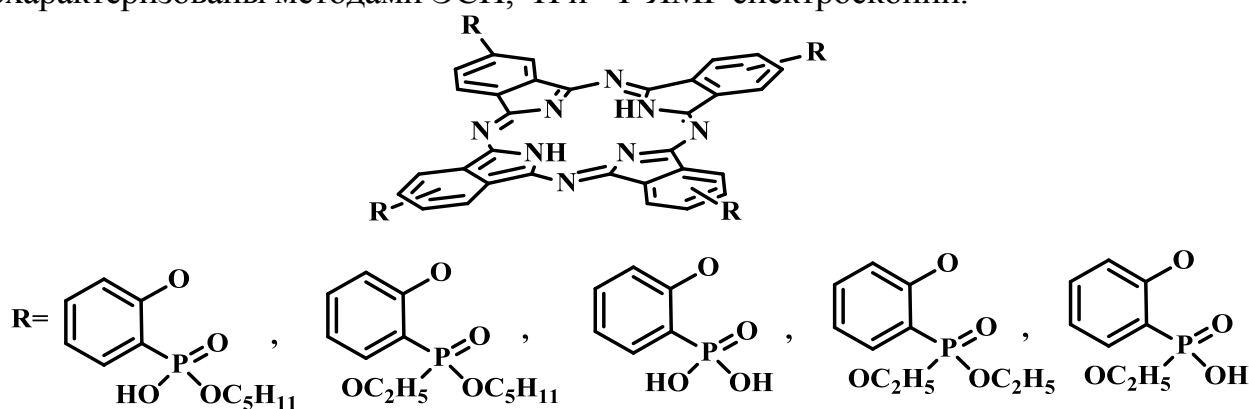
Г.С. Цебрикова<sup>1</sup>, Д.Л. Щербакова<sup>2</sup>, И.П. Калашникова<sup>3</sup>, В.Е. Баулин<sup>1,3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский пр-т, 31/4; E-mail: tsebrikova@yandex.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Каширское ш., 31

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Северный пр., 1

Известно, что фталоцианины обладают уникальными спектральными и комплексообразующими характеристиками и являются перспективными соединениями для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Фосфонатные группы обладают способностью к связыванию с гидроксиапатитом, основным компонентом неорганического матрикса кости, поэтому их используют в качестве функциональных групп в органических лигандах для адресной доставки радионуклидов к костным тканям. Объединение в одной молекуле фосфонового и фталоцианинового фрагментов может быть перспективным подходом для поиска новых препаратов как для фотодинамической терапии, так и для радиофармпрепаратов с повышенным накоплением в костных тканях. В настоящей работе впервые синтезирован ряд новых фталоцианинов нейтрального и кислотного типа с четырьмя фрагментами 2-оксифенилфосфоновой кислоты. Разработана схема модификации периферийных заместителей при фосфорильной группе, позволяющая целенаправленно синтезировать фталоцианиновые лиганды и комплексы, растворимые в органических растворителях или в водных средах. Все соединения охарактеризованы методами ЭСП, <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопии.



<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-00685).

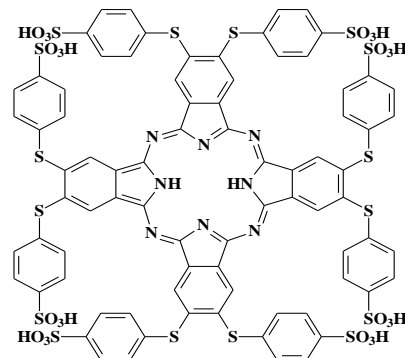
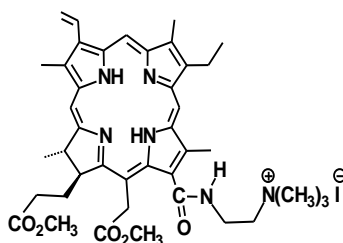
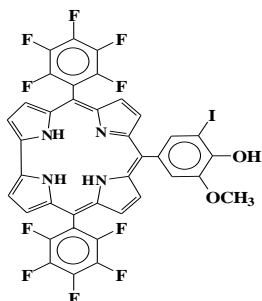
# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ И СРЕДСТВА ИХ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ С ТВИН 80<sup>1</sup>

Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Березин Д.Б.<sup>2</sup>, Крестьянинов М.А.<sup>2</sup>, Шухто О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново,  
e-mail: kustov@isuct.ru

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой малоинвазивный метод лечения различных неопластических процессов, обладающий избирательностью поражения, отсутствием тяжелых системных осложнений, допустимостью многократного повторения, сочетанием в одной процедуре флуоресцентной диагностики и лечебного воздействия и низкой стоимостью лечения. Исследования, направленные на разработку новых и оптимизацию уже существующих режимов лечения, а также на создание новых более эффективных фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ постоянно ведутся во множестве научных центров. Известно, что селективность накопления ФС в опухоли является одним из ключевых факторов, обуславливающих эффективность лечения, которую можно увеличить путем адресной доставки препаратов в опухолевые клетки. Для этой цели обычно используются полимеры биологического назначения, липосомы, неионогенные ПАВ, различны наночастицы. Однако взаимодействие ФС с системами доставки, места локализации препаратов в используемых носителях, механизмы взаимодействия ФС с ними исследованы недостаточно.



Методом спектрофотометрического титрования нами исследовано взаимодействие ФС корролового, хлоринового, порфиринового и фталоцианинового рядов (см. рисунок) с неионогенным ПАВ ТВИН 80 ( $K_{CM}=1.2 \cdot 10^{-5}$  М, число агрегации 58) в области существования сферических мицелл. Во всех случаях зарегистрировано образование комплексов ФС:ТВИН 80, состав которых и устойчивость существенно зависят от природы ФС. Наиболее прочные комплексы образуют хлорины и фталоцианины, при этом по результатам спектров флуоресценции ФС в основном локализуются на поверхности мицелл ТВИН 80.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00096)



# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО- И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С АРИЛОКСИГРУППАМИ <sup>1</sup>

Знойко С.А., Тихомирова Т.В., Петлина А.И., Каналош А.А.,  
Филиппова А.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ,  
Иваново, пр. Шереметевский, 7; E-mail: znoykosa@yandex.ru*

Производные фталоцианина являются интересными объектами для создания новых органических материалов. Например, мезогенные фталоцианины, содержащие объемные заместители, в частности арилокси группы, благодаря своей способности стекловаться и поглощать свет в строго фиксированной области спектра, интересны для применения в оптоэлектронике, сенсорике и других областях. Кроме того, исследования в данном направлении способствуют дальнейшему поиску связи между строением замещенных фталоцианинов с проявлением у них различных физико-химических свойств, полезных с прикладной точки зрения.

В последние годы проводятся исследования, посвященные синтезу соединений фталоцианинового ряда, не содержащих на периферии протяженных алкильных заместителей, однако проявляющих жидкокристаллические свойства, за счет наличия свободных объемов, позволяющих ароматическим фрагментам вращаться, что обеспечивает формирование мезофазы. Ранее обнаружено, что тетразамещенные фталоцианины, содержащие на периферии объемные арилокси группы обладают мезоморфными свойствами.

Введение в бензольные кольца молекулы фталоцианина сульфогрупп позволяет получать водорастворимые соединения, что дополнительно расширяет возможности исследования и применения подобных соединений.

При этом на момент постановки данной работы отсутствовали данные о влиянии природы заместителя, введенного в *орто*-положение к арилокси группе, на физико-химические свойства соединений фталоцианинового ряда. Таким образом, получение октазамещенных фталоцианинов с арилокси группами представляет научный интерес.

В настоящем сообщении приведены данные о разработке и усовершенствовании методов синтеза 4,5-замещенных фталонитрилов, содержащих арилокси группы, а также органо- и водорастворимых производных фталоцианина на их основе.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ № 4.1929.2017/4.6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

# СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ГУАНАЗОЛА С ГАЛЛИЕМ<sup>1</sup>

Кудаярова Т.В., Питева Ю.А., Мочалина К.Е.

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

Анализ зарубежных и отечественных литературных данных показывает, что гуаназолы содержат в своей структуре несколько реакционных центров, что расширяет синтетические возможности и делает их перспективными синтонами для дальнейших химических превращений. Их реакционные центры могут быть использованы для введения в структуру гуаназолов дополнительных группировок (заместителей или ионов металлов), что открывает перспективу повышения биодоступности, селективности накопления и повышения эффективности химиотерапии.

Более того, по синтезу металлокомплексов с гуаназолом, сведения ограничиваются синтезом цинковых, палладиевых, серебрянных, рутениевых и медных комплексов, хотя использование металлокомплексов гуаназолов с ионами алюминия, марганца и, особенно, галлия может позволить выйти на качественно новый уровень противотуморальной активности. Действительно, уже достаточно давно было показано, что соли галлия обладают выраженной токсичностью в отношении ряда опухолевых клеток. Для хлорида и нитрата галлия были проведены первый и второй этапы клинических исследований, где они в той или иной степени тормозили рост опухолей мочевого пузыря, печени и лимфатической ткани. Проведенные исследования, однако показали, что эффективность препаратов недостаточно высока вследствие потери токсичности из-за гидролиза и трудностей трансмембранного транспорта внутрь опухолевых клеток вследствие высокой гидрофильности. Очевидно, что решение вышеуказанных проблем может позволить существенно усилить противоопухолевую активность солей галлия, что должно иметь хорошую клиническую перспективу.

В связи с этим, использование комплексов галлия с гуаназолами, которые сами по себе обладают противоопухолевым действием, позволит увеличить растворимость гуаназола путем комплексообразования, снизить тенденцию к ассоциации металлокомплекса и повысить селективность его накопления в опухолевых клетках путем образования молекулярного комплекса с поливинилпирролидоном по аналогии с тем как это достигается при адресной доставке фотосенсибилизатора «Фотолон». В докладе будут рассмотрены подходы к синтезу и показаны возможные структуры комплекса с галлием, а также свойства полученных соединений.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00217.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

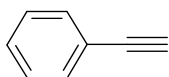
Н.А. Лобова<sup>1,2</sup>, М.С. Кожухова<sup>2</sup>, А.В. Чебунькова<sup>1</sup>, М.В. Алфимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Центр Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

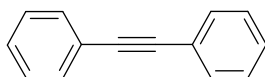
<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

Циклодекстрины (ЦД) – природные макроциклические олигосахариды, состоящие из глюкопиранозных фрагментов. Внешняя поверхность молекулы гидрофильна, полость – гидрофобна, что позволяет этим кавитандам образовывать водорастворимые комплексы включения «гость - хозяин». Микроокружение в виде полости кавитанда может существенно изменять фотофизические свойства и реакционную способность молекул-«гостей».

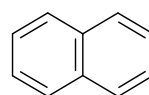
Комплексообразование ароматических соединений **1-5** было исследовано в этаноле (абс.) и воде методами электронной спектроскопии.



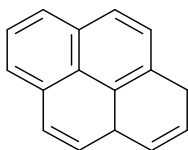
**1** – фенилацетилен



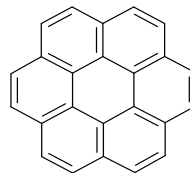
**2** – толан



**3** - нафталин



**4** - пирен



**5** - коронен

Константы комплексообразования были оценены методом спектрофлуориметрического титрования ( $\lg K$  до 3.8). Было обнаружено, что, помимо комплексов состава 1:1, возможно образование комплексов более высокой стехиометрии. Также для комплексов состава 2:2 при высоких концентрациях компонентов в водных растворах наблюдается появление полосы эксимеров и фосфоресценция при комнатной температуре.

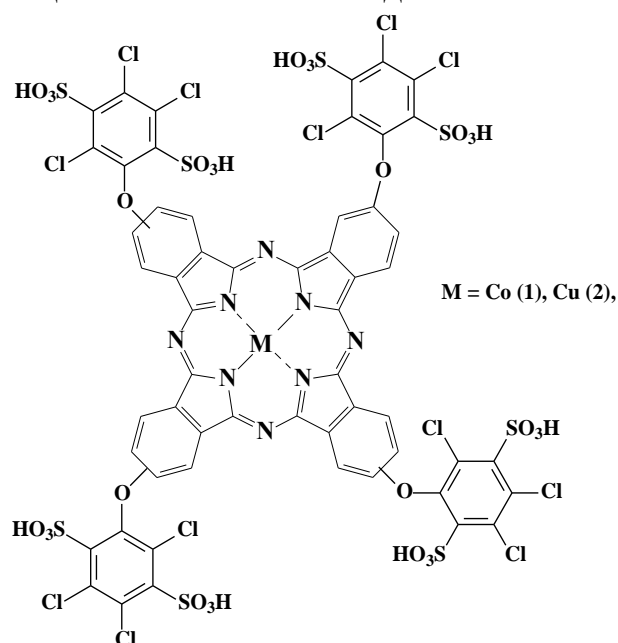
Исследование комплексообразования циклодекстринов с ацетиленами **1, 2** может быть использовано для фундаментального описания влияния однородного микроокружения на свойства материалобразующих органических соединений.

# СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-[4-(2,4,5-ТРИХЛОР-3,6-ДИСУЛЬФОФЕНОКСИ)]ФТАЛОЦИАНИНОВ

Тихомирова Т.В., Смирнов А.А., Чеснов А.А., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, 153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д.7.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию физико-химических свойств, в том числе и каталитических тетра-[4-(2,4,5-трихлор-3,6-дисульфофенокси)]фталоцианин кобальта и меди.



Синтез тетра-4-(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианинов осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия 4-(2,4,5-трихлорфенилокси)фталонитрила с ацетатами кобальта и меди при температуре 185-190°C. Синтезированные фталоцианины очищали методом колоночной хроматографии. Далее полученные комплексы сульфировали 26%-ным олеумом с выделением соответствующих сульфокислот. Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Изучены спектральные характеристики синтезированных соединений. Показано, что тетра-[4-(2,4,5-трихлор-3,6-дисульфофенокси)]фталоцианин кобальта (1) проявляет каталитическую активность в реакции гомогенного жидкофазного окисления диэтилдитиокарбамата.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ № 4.1929.2017/4.6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

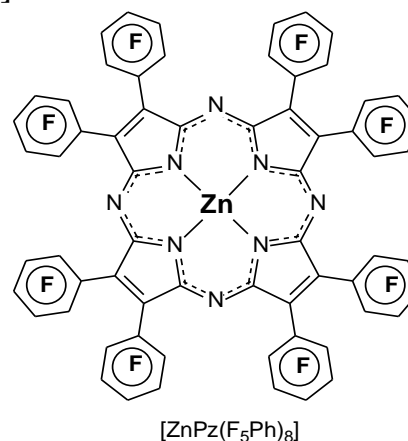
# ПЕРФТОРИРОВАННЫЙ ОКТАФЕНИЛПОРФИРАЗИНАТ ЦИНКА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КЛИК-РЕАКЦИИ С ЕГО УЧАСТИЕМ<sup>1</sup>

И.А. Лебедева, С.С. Иванова, П.А. Стужин

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Шереметевский пр., 7; E-mail: svshiv@isuct.ru

Введение сильно электроотрицательных атомов фтора на периферию порфириноидного макроцикла заметно изменяет его физико-химические свойства и расширяет границы их применения. Флуоресцентные свойства, фотостабильность и хорошая растворимость способствуют использованию фторированных порфиринов в биомедицине. В то же время, клик-реакция нуклеофильного ароматического замещения атомов фтора в *para*-положениях пентафторфенилзамещенных порфиринов открывает широкие возможности для получения новых периферически модифицированных соединений [1a]. Сочетание фторированных заместителей с другими функциональными группами, включая остатки сахаров, позволило получить соединения, обладающие выдающейся фототоксичностью [1].

Ранее, мы получили перфторированный октафенилпорфиразин ( $H_2Pz(F_5Ph)_8$ ) [2]. В данной работе обсуждается синтез его Zn(II) комплекса  $[ZnPz(F_5Ph)_8]$ , рассматривается влияние перфторирования на спектрально-люминесцентные, окислительно-восстановительные и фотохимические свойства. С помощью клик-реакции замещения атома фтора получены водорастворимые галактозил производные с разной степенью замещения.



1. a) Goslinski T, Piskorz J, *J. Photochem. Photobiol C*, **2011**, *12*, 304-321; b) Costa JIT, Tome AC, Neves MG, Cavaleiro JAS, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, *15*, 1116-1133.

2. Stuzhin PA, Goryachev MYu, Ivanova SS, Nazarova A, Pimkov I, Koifman OI, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2013**, *17*, 905-912.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01048a).

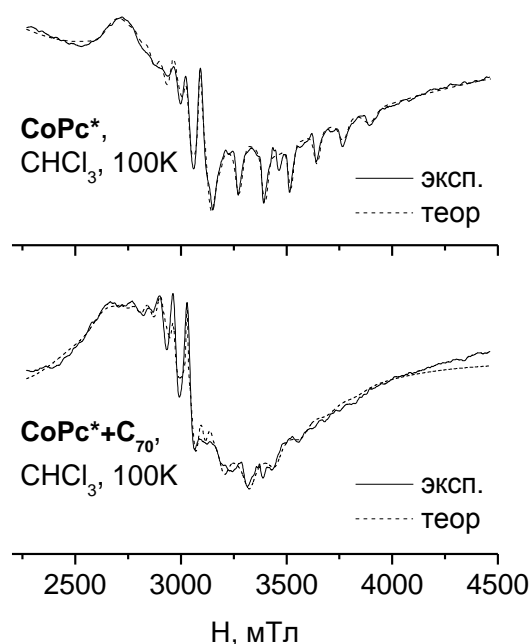
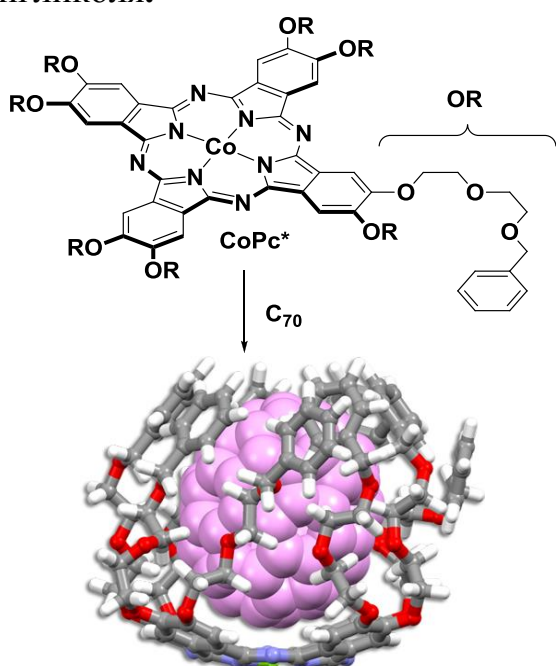
# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОДАНД-ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА(II) С ФУЛЛЕРЕНОМ C<sub>70</sub> МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР<sup>1</sup>

Н.Н. Ефимов<sup>1</sup>, Уголкова Е.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, В.В. Минин<sup>1</sup>,  
Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИОНХ РАН; <sup>2</sup>ИФХЭ РАН

E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com

Ранее было показано, что поданд-замещенные фталоцианинаты цинка и магния **ZnPc\*** и **MgPc\*** могут образовывать донорно-акцепторные супрамолекулярные комплексы с фуллеренами C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.<sup>1</sup> В данной работе с использованием метода спектроскопии ЭПР исследован процесс взаимодействия фуллерена C<sub>70</sub> с фталоцианинатов кобальта **CoPc\***, содержащим фрагменты О-бензилдиэтиленгликоля.



Анализ параметров спинового гамильтониана позволяет утверждать, что присутствие фуллерена не привело к драматическим изменениям характера спектра **CoPc\*** за исключением практически полного исчезновения линий СТС в параллельной ориентации g-тензора. Значительное уширение линий в параллельной ориентации характеризуют величины  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , полученные в результате компьютерного моделирования, отвечающие за релаксационные характеристики системы – вращение, колебания и др. Наиболее сильно различается параметр уширения  $\alpha_z$ , характеризующий скорость вращения молекулы. На основании этого можно сделать вывод о присоединении объемной молекулы фуллерена к молекуле **CoPc\*** в результате диполь-дипольного взаимодействия.

I. Nefedova I.V., Martynov A.G. et al. *Israel J. Chem.*, **2016**, 56, 181– 187.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-01003).

# РЕГУЛИРОВАНИЕ КОГЕЗИОННЫХ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ АДГЕЗИВОВ<sup>1</sup>

А.В. Шапагин, Р.Р. Хасбиуллин, А.Е. Чалых

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

Акриловые полимеры широко используются в качестве адгезивов, но низкие значения температуры стеклования акрилатов обуславливают низкие значения когезионной прочности, что может приводить к эксплуатационной непригодности материалов. В нашей работе мы разработали сополимер на основе бутилакрилата с повышенными когезионными характеристиками и сополимер с сетчатой надмолекулярной структурой заданной плотности в процессе химической реакции, регулируемой физическими воздействиями.

Деформационно-прочностные и адгезионные характеристики разрабатываемых материалов исследовали на разрывной машине Zwick/Roell Z010, фазовые и физические переходы, а так же плотность сшивки изучали на микрокалориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix.

Показано, что сополимеризация бутилакрилата и винилацетата по мере увеличения доли молекулярных звеньев винилацетата приводит к повышению температуры стеклования сополимера и, как следствие, к росту его деформационно-прочностных характеристик. Другой способ увеличения когезионной прочности акрилатов – это изменение их надмолекулярной структуры с линейной на сетчатую. Для этого мы синтезировали тройной сополимер бутилакрилат-винилацетат-акриловая кислота. Получение такого сополимера позволяет регулировать плотность трехмерной сетки химических связей проведением химической реакции с добавлением полиизоцианата или введением ТГМ-3 и фотоинициатора с последующим инициированием химической реакции облучением системы ультрафиолетовым излучением.

Установлена корреляция концентрации полиизоцианата и дозы облучения ультрафиолетом с плотностью трехмерной сшивки синтезированных сополимеров. Изучены адгезионные и деформационно-прочностные характеристики сшитых сополимеров от плотности трехмерной сетки химических связей. Показано, что использованные варианты химической модификации акриловых сополимеров инициированной различными способами позволяют варьировать их физико-механические характеристики в широком диапазоне, а сетчатая надмолекулярная структура исключает массоперенос адгезива на материал субстрата.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00197) и в рамках Госзадания (регистрационный номер АААА-А18-118030690046-0)

## ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ФОТОХРОМИЗМ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА SP2

Коряко Н.Е.<sup>1,3</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Арсланов В.В.<sup>3</sup>, Райтман О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> РУДН, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6

<sup>2</sup> ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

Спиропираны принадлежат к одному из наиболее перспективных и широко изучаемых классов фотохромов – спироциклам, способным при действии на них активирующего излучения образовывать окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависит fotocувствительность и другие рабочие характеристики системы. Отрицательный фотохромизм спиропиранов, выражается в обесцвечивании стабильной окрашенной формы соединения под действием видимого света, и в восстановлении окраски в темноте. Материалы на основе таких фотохромов могут использоваться в различных системах снижения заметности, где требуется контролируемая подстройка средств камуфляжа под различные ландшафты или переменная освещенность объектов. Кроме того, отрицательный фотохромизм представляет интерес для высокоэффективной фотополимеризации в толстых слоях под действием видимого света [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования фотохромных свойств нового дифильного производного спиропирана SP2 в органических растворителях и на поверхности водной субфазы. Показано, что в основном состоянии (в темноте) равновесие спироформа/мероцианин сдвинуто в сторону мероцианина. Молекула находится в открытой форме, что выражается в наличии интенсивной полосы поглощения в области 545 нм, характерной для фотовозбужденных состояний спиросоединений. Облучение растворов видимым светом ( $\lambda=532$ нм) приводит к обратимому обесцвечиванию образцов, сопровождающемуся значительным снижением интенсивности максимума поглощения мероцианина. Изучение монослоев Ленгмюра из SP2 на границе раздела воздух/вода показало, что в темноте молекулы занимают большую площадь на поверхности воды по сравнению с молекулами в монослое, подверженном облучению видимым светом. Данный факт свидетельствует о том, что изучаемое соединение сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в планарное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования соединений, обладающих отрицательным фотохромизмом, в молекулярной электронике.

[1] Jeudy M.J., Robillard J.J. // Optics Commun. 1975. V. 13. N1. P. 25-28.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a*



# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ХЛОРИНОВОГО РЯДА В СОСТАВЕ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА<sup>1</sup>

Е.В. Беляева<sup>1</sup>, А.А. Маркова<sup>1</sup>, А.Н. Атаева<sup>2</sup>, Б.В. Махмудова<sup>2</sup>, С.В. Курков<sup>3</sup>,  
А.А. Штиль<sup>4</sup>, Н.Д. Чкаников<sup>1</sup>

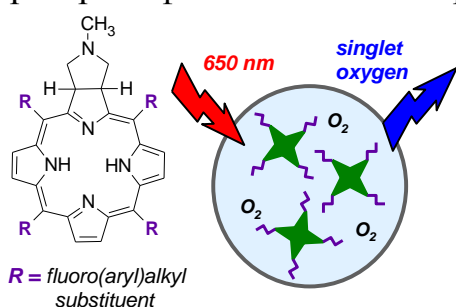
<sup>1</sup>ИИЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28;  
E-mail: fafaktor.belyaeva@mail.ru

<sup>2</sup>МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва, Ломоносовский проспект, 27к1

<sup>3</sup>МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9; E-mail: kurcov@mail.ru

<sup>4</sup>РОИЦ им. Н.Н. Блохина, Москва, Каширское шоссе, 24;  
E-mail: shtilaa@yahoo.com

Использование фторуглеродных эмульсий (ФУЭ) благодаря их уникальным газотранспортным и гемодинамическим характеристикам может значительно усилить эффективность фотодинамической терапии рака (ФДТ). Считается, что наноразмерные частицы эмульсии способны проникать в опухоль за счет повышенной проницаемости сосудов (EPR-эффект) и насыщать ткани кислородом, который в возбужденном состоянии является ключевым поражающим фактором при проведении ФДТ. Одновременно такие частицы являются и средством доставки препарата-фотосенсибилизатора (ФС) в опухоль.



Ранее на модельной системе мы продемонстрировали, что ФУЭ с помещенным внутрь фторуглеродной фазы ФС (фторсодержащие порфирины) обладают выраженным фотодинамическим эффектом по отношению к опухолевым клеткам в состоянии гипоксии, тогда как те же ФС без ФУЭ не проявляли фототоксичности.

Соединения хлоринового ряда по сравнению с порфиринами более перспективны для использования в ФДТ, т.к. обладают лучшими спектральными характеристиками. Нам удалось синтезировать ряд хлоринов, растворимых во фторуглеродах, путем [3+2]-циклоприсоединения азометин-илида к порфиринам. Как самостоятельно, так и в составе фторуглеродной эмульсии, полученные соединения интенсивнее поглощают в "красной области" спектра и эффективно генерируют синглетный кислород при облучении. Фторуглеродные эмульсионные композиции на их основе обладают улучшенными фотодинамическими характеристиками.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-315-00432).

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ХЛОРИНОВОГО РЯДА В СОСТАВЕ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА<sup>1</sup>

Маркова А.А.<sup>1</sup>, Беляева Е.В.<sup>1</sup>, Атаева А.Н.<sup>2</sup>, Махмудова Б.В.<sup>2</sup>, Курков С.В.<sup>3</sup>,  
Штиль А.А.<sup>4</sup>, Чкаников Н.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28;*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Ломоносовский проспект, 27к1;*

<sup>3</sup>*МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9;*

<sup>4</sup>*РОНЦ им. Н.Н. Блохина, Москва, Каширское шоссе, 24.*

*alenmark25@gmail.com*

Насыщение опухоли кислородом может повысить эффективность фотодинамической терапии в онкологии, а в случае гипоксических опухолей - создать принципиальную возможность применения этого метода. Фторирование фотосенсибилизаторов позволяет ввести их в состав перфторуглеродных эмульсий, характеризующихся повышенной кислородной емкостью.

Нами синтезированы симметричные хлорины с перфторуглеродными заместителями (-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>), присоединенными к четырем мезоположениям через (тетрафторфенокси)метиленовый спейсер. Фторхлорины сильнее активируются светом длинноволновой области спектра, показывая более высокую эффективность фотодинамического повреждения клеток, чем фторпорфирины, для которых нами ранее показана возможность преодолевать устойчивость опухолевых клеток к фотоиндуцированному некрозу в условиях гипоксии. Фторхлорины в составе перфторуглеродных эмульсий показали высокую фотоиндуцированную цитотоксичность в субмикромольных концентрациях при практически отсутствующей темновой цитотоксичности на опухолевых клетках человека различного тканевого происхождения (карцинома кишки НСТ116, рак молочной железы MCF7, карцинома яичника SCOV3). После 24ч инкубации клеток с фторхлоринами и их фотовозбуждения клетки гибнут по механизму некроза в течение 30-60 мин. На конфокальном микроскопе наблюдается перекисное окисление липидов и образование супероксид-аниона - эти события предшествуют проникновению в ядра маркера некроза пропидия иодида.

Фотосенсибилизаторы в составе перфторуглеродных эмульсий после фотовозбуждения значительно снижают выживаемость опухолевых клеток по сравнению с применением аналогичных свободных фотосенсибилизаторов. Фторхлорины в составе перфторуглеродных эмульсий показали высокую эффективность как в условиях нормоксии, так и в условиях гипоксии.

---

<sup>1</sup> *Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-315-00432.*

# ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ФИТОХЛОРИНОВ

Белых Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Россия, Сыктывкар,  
e-mail: belykh-dv@mail.ru

Хлорофиллы и их производные играют значительную роль в живой природе как фотосинтетические пигменты, поэтому изучению этих соединений всегда уделялось большое внимание. Химическая модификация фитохлоринов представляет интерес с точки зрения синтеза модельных молекул для изучения различных аспектов фотосинтеза и встречного синтеза хлоринов, содержащихся в различных организмах, осадочных породах и нефтях. Наиболее распространенные и доступные хлорины *a*-ряда находят или могут найти применение в ряде областей практической деятельности (медицина, различные варианты катализа, хемосенсорика, пищевая и косметическая промышленность и др.). Коммерческая доступность удобного источника хлорофилла *a* и его производных – цианобактерии спирулины – в последние 15-20 лет значительно повысилась. Извлечение из спирулины соединений с уже сформированным порфириновым макроциклом при проведении в больших масштабах имеет ряд преимуществ технологического и экологического плана. Возможность перехода от хлоринового хромофора к порфириновому является дополнительным плюсом в этом направлении. Некоторые ограничения в структурном разнообразии получаемых соединений с лихвой компенсируются разнообразием реакций, пригодных для использования в препаративных целях. Один из наиболее эффективных способов влияния на свойства производных хлорофилла заключается во внедрении фрагментов заданного строения на периферию хлоринового макроцикла. Ключевым моментом при этом является формирование химической связи между макроциклом и внедряемым фрагментом. В настоящем докладе рассмотрены основные методы формирования связей С-О, С-S, С-N и С-С на периферии макроцикла фитохлоринов с использованием основных реакционных центров производных хлорофилла *a* (Схема 1).

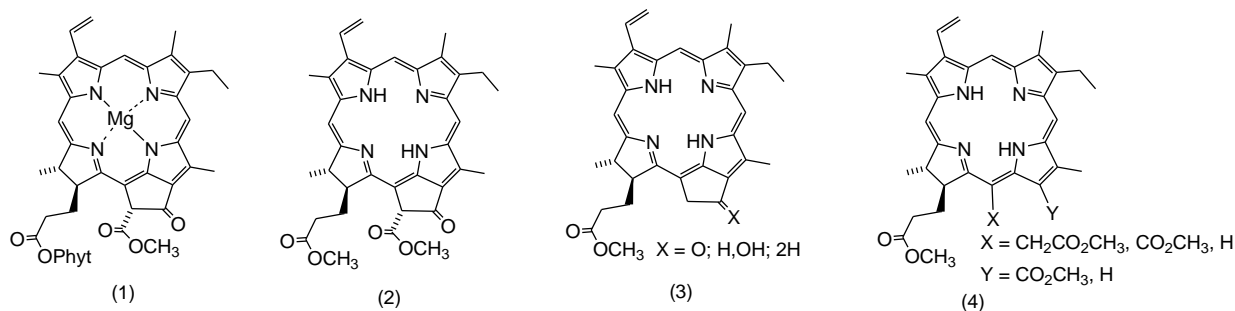


Схема 1.

# АСМ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И ТУР ФРАГМЕНТА В МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА Ni(Fe)ARD ДИОКСИГЕНАЗАМИ НА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, КОМПЛЕКСАХ Ni И Fe С КРАУН-ЭФИРОМ И L-ГИСТИДИНОМ<sup>1</sup>

Л.И. Матиенко, В.И. Бинюков, Е.М. Миль, Л.А. Мосолова, А.А. Албантова

ФГБУН ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4, Россия mila.matienko@yandex.ru

Мы впервые предложили новый подход к изучению роли водородных связей и супрамолекулярных структур за счет межмолекулярных водородных связей в механизмах гомогенного и ферментативного катализа, использование метода АСМ [1]. Ациредуктон Диоксигеназы Ni(Fe)ARD являются ферментами, участвующими в пути рециркуляции метионина (MSP), который регулирует аспекты клеточного цикла. FeARD катализирует предпоследний шаг в метаболическом пути окисления (O<sub>2</sub>) Ациредуктона в формиат и кето-кислотный предшественник метионина 2-кето-4-(тиометил) бутират. Путь реакции окисления Ациредуктона, катализируемой NiARD, не приводит к образованию метионина, но в результате этой реакции образуется СО, являющийся нейротрансмиттером, который идентифицирован в качестве антиапоптозной молекулы у млекопитающих [Aditi R. Deshpande, Thomas C. Pochapsky, and Dagmar Ringe. The Metal Drives the Chemistry: Dual Functions of Acireductone Dioxygenase. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10474-10501]. Мы предположили, что различная активность Ni(Fe)ARD по отношению к общим субстратам (Ациредуктон (ARD) и O<sub>2</sub>) в цикле MSP объясняется, в качестве одной из причин, самоорганизацией катализаторов в различные макроструктуры за счет межмолекулярных Н-связей. Образование стабильных супрамолекулярных структур на основе модельных тройных Ni-комплексов, включающих аминокислоты L-Тирозин (Tyr) и L-Гистидин (His), свидетельствует в пользу роли Tyr-фрагмента в качестве регуляторного фактора, снижающего активность NiARD. Самоорганизация комплексов железа в структуры, напоминающие форму микро волокнистой трубочки тубулина (как, например, это происходит в случае модельных комплексов Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>(асас)<sub>y</sub>18C6<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>), может благоприятствовать реакциям, приводящим к образованию метионина. Здесь мы впервые показываем возможность самоорганизации в тубулин подобные структуры, комплексов Fe<sup>III</sup><sub>x</sub>(асас)<sub>y</sub>(His)<sub>m</sub>(Tyr)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>, включающих L-Тирозин и L-Гистидин, моделирующих активный центр FeARD. Полученные данные могут приблизить нас к пониманию процессов, происходящих в результате функционирования Ni(Fe)ARD, роли Tyr-фрагмента в синтезе метионина и СО в механизме нормального гомеостаза.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РАН 34П (Номер НИОКТР: АААА-А17-117121920169-0)

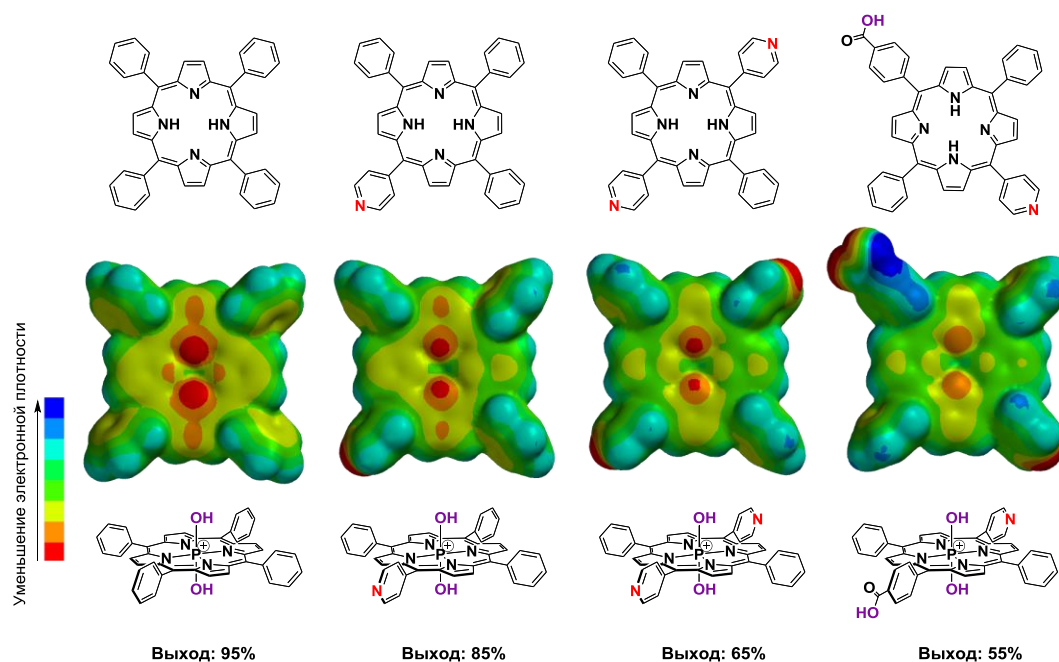
# МЕЗО-ЗАМЕЩЁННЫЕ ПОРФИРИНАТЫ ФОСФОРА (V): ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ОТ СТРОЕНИЯ<sup>1</sup>

И.Н. Мешков<sup>1</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Порфирилаты фосфора (V) являются одними из самых необычных и плохо изученных комплексов порфиринов. Трудности получения таких молекул обусловлены малым радиусом иона фосфора (V), находящегося в полости порфирина, что, в свою очередь, приводит к значительному пространственному искажению тетрапиррольного макроцикла.<sup>2</sup> Введение различных заместителей в мезо-положения может вести как к усилению связи азот-фосфор (и, как следствие, стабилизации комплекса), так и к её ослаблению (понижению устойчивости молекулы). Т.о., последовательное введение акцепторных заместителей существенно затрудняет синтез соответствующих порфирилатов фосфора (V) в силу снижения отрицательного заряда на внутренних атомах азота (Рис. 1).



**Рис. 1** Зависимость распределения зарядов (рассчитано с помощью метода DFT) и эффективности введения фосфора в полость порфирина от различных мезо-заместителей.

Также ковалентный характер связи фосфор-аксиальный лиганд обуславливает трудность замещения последних, а также их существенное влияние на электронное строение комплекса.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 17-73-10469.

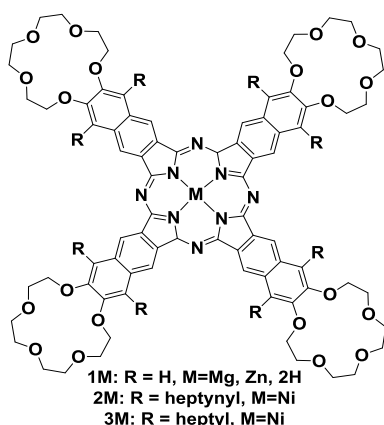
<sup>2</sup> I.N Meshkov et al. Inorg. Chem., 2016, 55, 10774–10782.

# СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК

Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Половкова М.А.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

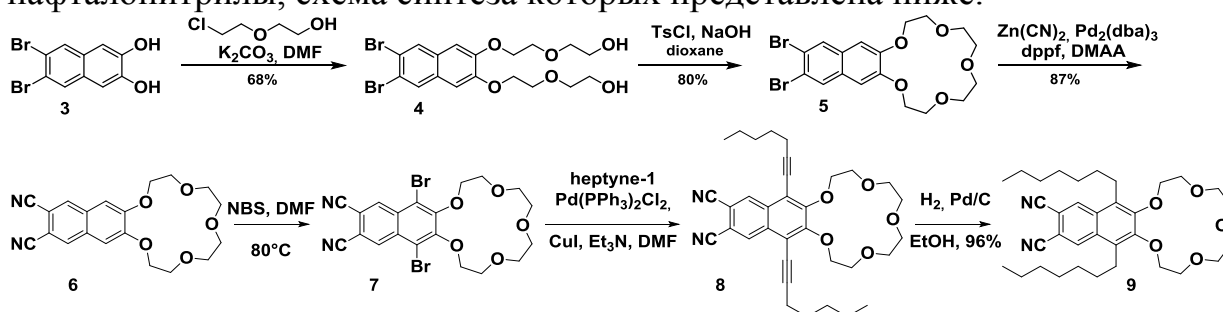
<sup>1</sup>ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,

<sup>2</sup>ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: [safevgal@mail.ru](mailto:safevgal@mail.ru)



Актуальным направлением в химии фталоцианинов является создание соединений с поглощением в ближней ИК-области. Одним из наиболее эффективных способов является расширение ароматической системы и переход к нафталоцианинам. С другой стороны, нафталоцианины обладают высокой склонностью к агрегации. Введение краун-эфирных фрагментов в молекулу позволит управлять этим процессом.

В данной работе<sup>1</sup> были разработаны методы синтеза краун-замещенных нафталоцианинов и их металлокомплексов. Исходными соединениями для получения нафталоцианинов являются соответствующие нафталонитрилы, схема синтеза которых представлена ниже.



Далее с помощью темплатной реакции были получены комплексы **1Mg** и **1Zn**, а также деметаллированием комплекса **1Mg** – свободный нафталоцианин **1H<sub>2</sub>**. Было показано, что полученные соединения обладают поглощением в ближней ИК-области, однако имеют очень низкую растворимость. Попытки синтеза комплексов Mg(II) и Zn(II) гептил- и гептинил-замещенных краун-нафталоцианинов оказались неудачными из-за фотонестабильности данных соединений. В дальнейшем были получены соответствующие комплексы **2Ni** и **3Ni**, которые обладают поглощением в ближней ИК-области, высокой растворимостью и фотостабильностью.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-33-00887 мол\_а.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛИТИЯ С 4'-НИТРО-БЕНЗО-15-КРАУН-5 В СИСТЕМАХ С ХЛОРОФОРМОМ<sup>1</sup>

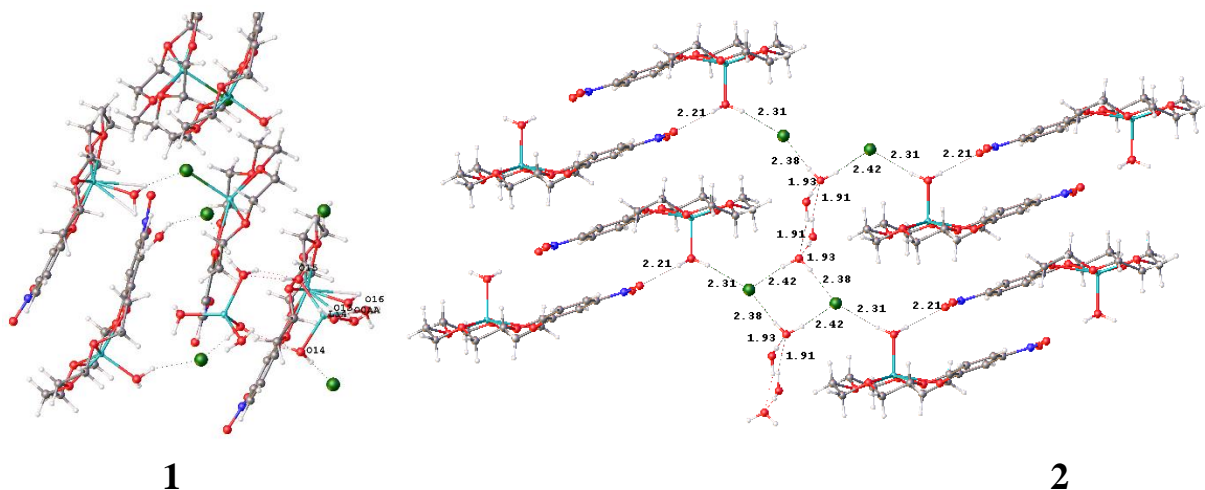
Н.А. Шокурова<sup>1</sup>, Л.И. Демина<sup>1,2</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, В.И. Жилов<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>)ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>2</sup>)ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31  
e-mail: zhilov@igic.ras.ru

Нами была подробно изучена экстракционная система хлороформ-вода, краун-эфир – 4'-нитро-бензо-15-краун-5, соль лития – хлорид. Выявлено, что в системе происходит образование комплексов различного состава и строения, в зависимости от содержания воды в растворителе. В насыщенных растворах хлорида лития, в хлороформе и сухом метаноле образуется комплекс **1**, который довольно нестабилен на воздухе и в присутствии паров воды переходит в комплекс состава **2**.

Впервые были выделены и охарактеризованы с помощью ИК и РСА два новых комплекса лития с нитроБ15К5. Структуры полученных комплексов представлены на рисунке.



Структура **1** построена из четырех катионных комплексов лития, одного нейтрального комплекса, четырех хлорид анионов и сольватной молекулы воды.

Структура **2** построена из катионного комплекса лития, хлорид аниона и двух сольватных молекул воды, которые объединены в слои системой водородных связей.

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286-П)

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УВ-КОМПЛЕКСА ПОРФИРИНА КАК ОСНОВЫ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А.Е. Щелкунова<sup>1</sup>, В.Д. Румянцева<sup>2</sup>, В.П. Чернышев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Щелково Агрохим», 141100, Россия, Щелково, Заводская, 2  
E-mail: [nova2305@mail.ru](mailto:nova2305@mail.ru)

<sup>2</sup>МТУ (ИТХТ) 119571, ЦФО, Москва, Проспект Вернадского, 86

Способность порфиринов накапливаться в злокачественных опухолях привела к появлению и развитию фотодинамической терапии рака, а в последствии флуоресцентной диагностики. Было исследовано огромное количество различных природных и синтетических порфиринов. По результатам испытаний были предложены лантанидные металлокомплексы порфиринов, среди которых самым подходящим по физико-химическим свойствам оказался иттербиевый комплекс 2,4- диметоксигематопорфирина IX.

Целью данного исследования стала разработка технологии получения иттербиевого комплекса порфирина (ИКП) как основы различных препаратов для диагностики патологически измененных тканей. В процессе подбора оптимального режима синтеза впервые были пройдены все стадии получения комплекса, от гемина до водорастворимого ИКП. Было проведено несколько серий экспериментов, в которых варьировались такие параметры, как: время, температура, рН; подбирались условия полного удаления железа из исходного гемина и этерификации вторичных спиртовых и карбоксильных групп пропионовых остатков.

Анализируя данные ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрии, было установлено, что во время реакции, наряду с основными соединениями, в смеси присутствуют в небольших количествах изомерные продукты неполной этерификации в разных положениях макроцикла, а также минорное количество железного комплекса.

Достигнутый технологический результат заключается в упрощении полной схемы синтеза водорастворимого ИКП из гемина, повышении выхода, идентификации всех примесей и промежуточных полупродуктов, оптимизации ранее описанных методик получения тетраметилового эфира гематопорфирина IX, 2,4 - диметоксигематопорфирина IX, иттербиевого комплекса 2,4 - диметоксигематопорфирина IX и его дикалиевой соли [1]. Водорастворимый Ув-ИКП входит в состав геля «Флюроскан» и используется для диагностики различных патологических процессов на коже и слизистых оболочках [2].

## Литература

1. Патент РФ № 2411243
2. Патент РФ № 2617045



# ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

А.А. Ступников<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Малахова<sup>1,2</sup>, А.В. Бакиров<sup>2,3</sup>, М.А. Щербина<sup>2,3</sup>,  
С.Н. Чвалун<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия; E-mail: [alexei.stupnikov@mail.ru](mailto:alexei.stupnikov@mail.ru)*

Важной задачей современного материаловедения является разработка биоподобных самоорганизующихся систем на основе молекул, структурно или функционально подобных биологическим [1]. Секторообразные дендроны на основе симметричной бензолсульфоновой кислоты представляют собой перспективный класс соединений, способных к самоорганизации аналогично биологическим молекулам в мезофазы различного типа. Преимуществом таких систем является возможность контроля их фазового поведения (тип образованных мезофаз, а также температуры фазовых переходов) за счет гибкой схемы синтеза, позволяющей варьировать размер и форму как фокальной группы, так и алифатических окончаний дендрона [2].

Целью работы являлось исследование структурообразования секторообразных монодендронов на основе симметричной бензолсульфоновой кислоты с различной длиной алкильных окончаний в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Было показано, что при сжатии ленгмюровских монослоев дендронов, содержащих додецильные боковые окончания, происходит фазовый переход из жидкорасширенного в жидкоконденсированное состояние, который сопровождается образованием звездообразных агрегатов, наблюдаемых при помощи брестеровской микроскопии. При трехкратном переносе методом ЛБ происходит реорганизация монослоя в участки би-, тетра- и гексаслоев на твердой подложке с низкой степенью заполнения поверхности. Для дендронов с гекса- и октадецильными окончаниями формируются однородные жидко-конденсированные монослои, при переносе методом ЛБ толщина пленок соответствует расположению молекул в один слой со степенью заполнения поверхности до 90%.

---

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (18-03-00967а, 16-33-60194мол\_а\_дж)*

## **Список использованной литературы**

[1] U. Beginn, L. Yan, S. N. Chvalun, M. A. Shcherbina, A. Bakirov, M. Möller, *Liq. Cryst.*, 2008, 35, 1073.

[2] Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Percec V., Beginn U., Möller M., Chvalun S.N., *Soft Matter* 2014, 10, 1746

# **АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**



Aliyeu Tseimur.....	21	Антонова Ю.А. ....	84
Arslanov V.V.....	74	Арсланов В.В.7, 43, 58, 71, 82, 89,	90, 91, 93, 94, 98, 101, 102, 135
Bakirov A.V. ....	74	Архипов Д.Е. ....	25
Berdnikova Daria .....	21	Атабекян Л.С. ....	26
Birin K.P.....	86	Атаева А.Н. ....	136, 137
Brandes Stephane .....	86	Бабайлов С.П. ....	27
Chvalun S.N. ....	74	Бакиров А.В. ....	78, 144
Fedorova Olga .....	21	Баранчиков А.Е. ....	43, 76
Gorbunova Yu.G. ....	45, 74, 86	Барсамян Р.Т. ....	125
Gulakova Elena .....	21	Баулин В.Е. ....	118, 125, 126
Ihmels Heiko .....	21	Белов А.С. ....	68
Jonusauskas G. ....	11	Белых Д.В.....	15, 109, 115, 138
Kalinina M.A.....	48	Беляева Е.В. ....	136, 137
Klimchuk O. ....	52	Бережной Г.С. ....	85, 95
Кnyuksho V.N.....	12, 47	Березин Д.Б. ....	15, 127
Kolyadina N.M.....	55	Бессмертных-Лемен А.Г. 90, 91, 93	
Kotsuba V.E. ....	55	Бинюков В.И.....	139
Martynov A. ....	45	Бирин К.П. ....	88
Oksanen J. ....	47	Бирин К.П. ....	84
Selektor S.L. ....	74	Бирин К.П. ....	97
Semeikin A.S.....	12	Бойцова Е.Л. ....	28
Shcherbina M.A.....	74	Брагина Н.А. ....	32, 99
Shokurov A.V.....	74	Будагова Р.Н. ....	87
Stuzhin P.A.....	16	Бычкова А.В.....	108
Tsivadze A.....	45	Вашурин А.С. ....	29, 30, 49, 79, 128
Tsivadze A.Yu.....	74, 86	Вашурина А.В.....	30
Varnek Alexandre.....	14	Ведерников А.И.26, 60, 63, 72, 73,	105, 122, 124
Vershinin M.A.....	24	Волостных М.В. ....	31, 53
YALÇIN Ergin .....	23	Волошин Н.А.....	101
Zenkevich E. ....	12, 45, 47	Волошин Я.З. ....	37, 68
Zenkevich T.V.....	47	Воронова Т.В. ....	88
Абдулаева И.А. ....	84	Вяльба Ф.Ю. ....	32
Абрамова М.М.....	80	Глазкова М.Е. ....	106
Авакян В.Г.....	13, 26, 124	Говорова Д.К. ....	79
Аверин А.А. ....	34, 43, 76	Голованов А.Б. ....	33
Агеева Т.А. ....	65, 106, 116	Головашова Е.С.....	65, 80
Албантова А.А. ....	139	Голубчиков О.А.....	29
Александрова Н.А. ....	60, 105, 113	Горбачук В.В. ....	66
Алешин Д.Ю. ....	68		
Алфимов М.В.....	13, 130		
Антипин А.М. ....	51		

Горбунова Ю.Г.	6, 31, 39, 53, 62, 69, 84, 85, 88, 94, 95, 97, 100, 107, 133, 140, 141
Градов О.В.	109, 115
Градова М.А.	99, 107, 108, 109, 111, 115, 121
Григорьев М.С.	39, 53, 95
Грин М.А.	82
Гришанов Д.А.	43, 71
Гроза Н.В.	33
Громов С.П.	26, 60, 63, 72, 73, 105, 113, 122, 124
Гусарова Е.А.	34
Данилова Е.А.	57
Демин С.В.	41
Демина Л.И.	35, 41, 142
Дмитриева С.Н.	73
Долгушин Ф.М.	95
Дроздов В.И.	36
Дудкин С.В.	37
Евсеенко И.Р.	72
Егорова Б.В.	50
Ежов А.А.	43
Ежов А.В.	32
Ельцов И.В.	38
Енакиева Ю.Ю.	39, 76
Ерзунов Д.А.	30
Ермакова Е.В.	43, 89, 90, 91, 93
Ермакова Л.В.	91
Ефимов Н.Н.	68, 133
Жданова К.А.	32, 99
Желтухина Г.А.	33
Жилов В.И.	35, 41, 54, 56, 142
Жунина О.А.	110, 123
Заболотский А.И.	110
Зайцев А.А.	32
Зайченко Н.Л.	102, 135
Захарко М.А.	42
Звягина А.И.	34, 43, 58, 71, 76, 96
Зенькевич Т.В.	46
Зенькевич Э.И.	44, 46
Знойко С.А.	30, 49, 128
Зубенко А.Д.	25, 50
Иванова И.С.	118
Иванова С.С.	92, 132
Ивахненко А.А.	101
Ивахненко Д.А.	102
Илатовский В.А.	119
Иорданский А.Л.	114
Калашникова И.П.	126
Калинина М.А.	34, 43, 58, 71, 76, 89, 96
Каналош А.А.	128
Карпова С.Г.	114
Кахраманова Ш.И.	87
Кварталов В.Б.	51
Кернер А.А.	30
Кикас Я.	44
Киракосян Г.А.	95
Киселев А.Н.	111
Кискин М.А.	68
Кожухова М.С.	130
Койфман О.И.	29, 57, 65, 106, 116
Колядина Н.М.	51
Коновалов М.А.	53
Коновалова Н.В.	10, 98
Королева Е.О.	90, 93
Коряко Н.Е.	135
Костикова Г.В.	35, 41, 54, 56
Краснова О.Г.	54, 56
Крестьянинов М.А.	127
Кройтор А.П.	100
Кубат П.	92
Кудаярова Т.В.	15, 57, 129
Кудинова Д.С.	94
Кудрик Е.В.	80
Кузьмина Л.Г.	60, 72, 73, 124, 142
Курков С.В.	136, 137
Курчавов Н.А.	73, 124
Кустов А.В.	15, 127
Кутенина А.П.	58
Лач Е.А.	60
Ле Туан Ань	51
Лебедева А.Ю.	59, 81
Лебедева И.А.	132
Лемен А.Г.	53

Леонова Л.А. ....	28	Новакова В. ....	92
Лобанов А.В. 9, 99, 107, 108, 109, 110, 111, 114, 115, 119, 120, 121, 123		Новиков В.В. ....	68
Лобова Н.А. ....	26, 60, 105, 130	Нугманова А.Г. ....	96
Лыпенко Д.А. ....	61	Нуриев В.Н. ....	113
Любимов А.В. ....	102	Ольхов А.А. ....	114
Любимова Г.В. ....	102	Осташевская И.И. ....	109, 115
Майзлиш В.Е. ....	128	Павлов А.А. ....	68
Малахова Ю.Н. ....	78, 144	Панченко П.А. ....	42, 98
Малов В.В. ....	43	Перельгина О.М. ....	117
Мальцев Е.И. ....	61, 117	Петлина А.И. ....	49, 128
Мальцева И.Е. ....	54	Петрова М.В. ....	116
Мамедова С.Ф. ....	113	Питева Ю.А. ....	129
Маркова А.А. ....	136, 137	Поддубная А.И. ....	97
Мартынов А.Г. 62, 85, 94, 95, 100, 107, 133, 141		Подъячева Е.С. ....	113
Мартьянов Т.П. ....	63, 72, 122	Позин С.И. ....	61, 117
Мартьянова Е.Г. ....	64	Половкова М.А. ....	69, 95, 141
Матиенко Л.И. ....	139	Попов А.А. ....	70, 114
Мауринг К. ....	44	Прохоров В.В. ....	117
Махмудова Б.В. ....	136, 137	Пятова Е.Н. ....	118
Мельников М.Я. ....	119	Райтман О.А. 17, 58, 82, 101, 102, 135	
Мешков И.Н. ....	96, 140	Решетникова А.К. ....	71
Миль Е.М. ....	139	Рогачева Ю.И. ....	118
Минин В.В. ....	133	Рубцова Н.А. ....	119
Миронов А.Ф. ....	99, 112	Румянцева В.Д. ....	143
Михайлова А.И. ....	49	Савкина С.А. ....	68
Моисеева А.А. ....	113	Садыхова Г.К. ....	87
Моисеева К.Е. ....	65, 80	Сазонов С.К. ....	72, 73, 122
Моллаев М.Д. ....	110, 123	Салимова С.Р. ....	87
Мосолова Л.А. ....	139	Сальников Д.С. ....	70, 92
Мостовая О.А. ....	66	Сафонова Е.А. ....	69, 141
Мочалина К.Е. ....	129	Северин Е.С. ....	110, 123
Назаров В.Б. ....	13	Селектор С.Л. ....	8, 82, 94, 98
Небольсин В.Е. ....	33	Синельщикова А.А. ....	39, 53, 95
Нелюбина Ю.В. ....	68	Скворцов И.А. ....	67
Нечаев А.В. ....	112	Слитиков П.В. ....	75
Никитин И.А. ....	67	Смирнов А.А. ....	79, 131
Никифоров А.С. ....	124	Сокол М.Б. ....	123
Николаева М.Е. ....	112	Соколов М.Р. ....	76
Никольская Е.Д. ....	110, 123	Соловьев В.П. ....	125
Новак Д.Н. ....	82	Сорокин А.Б. ....	62
		Старцева О.М. ....	115
		Стойков И.И. ....	66

Стрельников И.Г.....	72, 122	Цебрикова Г.С. ....	118, 125, 126
Стужин П.А.....	67, 70, 92, 132	Цивадзе А.Ю.5, 31, 35, 39, 41, 53,	62, 69, 84, 85, 88, 95, 97, 100, 107,
Ступников А.А.....	78, 144	118, 125, 126, 133, 140, 141, 142	
Сультимова Н.Б. ....	119	Чалых А.Е. ....	134
Сырбу С.А. ....	111	Чвалун С.Н.....	78, 144
Талыблы И.А.....	87	Чебунькова А.В. ....	130
Тамеев А.Р.....	43	Черникова Е.Ю.....	81
Тертышная Ю.В.....	120	Чернышев В.П. ....	143
Тихомирова Т.В.....	30, 79, 128, 131	Чеснов А.А.....	131
Томлянович Е.О.....	108, 121	Чибисов А.К.....	26
Тюбаева П.М.....	114	Чкаников Н.Д.....	136, 137
Тюрин Д.В.....	80	Шапагин А.В. ....	134
Уголкова Е.А.....	133	Шапошников Г.П. ....	79, 128, 131
Устимова М.А.....	59	Шарапов М.Ф. ....	111
Ушаков Е.Н. ....	63, 72, 122	Шепелева И.И.....	98
Фаустова М.Р. ....	110, 123	Ширяев А.А. ....	34, 76
Федоров Ю.В. ....	81	Шокуров А.В. ....	8, 82, 94, 98
Федорова О.А.....	42, 50, 59, 81	Шокурова Н.А. ....	35, 41, 142
Фёдорова О.А.....	25	Штиль А.А. ....	136, 137
Филиппова А.А.....	30, 49, 79, 128	Шухто О.В. ....	127
Фомина М.В. ....	124	Щелкунова А.Е.....	143
Халилова М.И. ....	87	Щербакова Д.Л. ....	126
Хасбиуллин Р.Р.....	134	Щербина М.А. ....	78, 144
Хватов А.В. ....	120	Яббаров Н.Г. ....	110, 123
Хрусталеv В.Н.....	95	Ягодин А.В. ....	107
Худяева И.С. ....	109	Япрынцеv А.Д.....	76
Цветков В.Б.....	81		

# СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	19
Стендовые доклады.....	103
Авторский указатель.....	145



VII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. 10 – 14 сентября 2018 г. Туапсе. 152 с.

Сборник тезисов докладов  
Под редакцией Райтмана О.А., Хасбиуллина Р.Р.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2018

Дизайн и компьютерная верстка  
Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.