

**Российская Академия наук**  
**Министерство науки и высшего образования РФ**  
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физи-**  
**ческой химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН**  
**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**  
**Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научного**  
**совета по физической химии РАН**



**VII Международная конференция**  
**«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»**  
посвященная  
**ГОДУ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ в РОССИИ**  
Школа-семинар для молодых ученых  
**«Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно-резо-**  
**нансной томографии и ЯМР спектроскопии»**

*20 сентября – 24 сентября 2021 г.*

**ТУАПСЕ**

## **АННОТАЦИЯ К СБОРНИКУ ТЕЗИСОВ**

### **VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной ГОДУ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ в РОССИИ и школы-семинара для молодых ученых «Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно- резонансной томографии и ЯМР спектроскопии»<sup>1</sup>**

С 20 по 24 сентября 2021 г. в п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края состоится VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященная Году Науки и технологий в России, в рамках которой проводится школа-семинар для молодых ученых «Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно-резонансной томографии и ЯМР спектроскопии». Данная Международная конференция является очередным мероприятием в ряду конференций, регулярно проводимых по этой тематике с 2004 года. Организаторами конференций являются Российская Академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных систем» научного совета по физической химии ОХНМ РАН. Генеральным спонсором конференции выступает компания НКЦ «ЛАБТЕСТ». Сборник тезисов докладов и сообщений общим объемом 106 стр., содержащий 87 работ, позволяет ознакомиться со всем спектром представленной на конференции научной информации. В издании представлены результаты исследований в области наиболее актуальных проблем и передовых направлений современной супрамолекулярной химии поверхности, в числе которых самоорганизация функциональных молекул на поверхности раздела; сборка планарных супрамолекулярных систем методами Ленгмюра-Блоджетт и послойной электростатической адсорбции; супрамолекулярная биомиметика; молекулярное распознавание и сенсорика; супрамолекулярные устройства и машины на поверхности; методы исследования ультратонких пленок. Работы участников конференции, посвященные развитию новых принципов управления молекулярными машинами и устройствами, лежат в русле самого современного тренда развития мировой науки и соответствуют передовому международному уровню. Сборник тезисов докладов и сообщений выпущен при поддержке гранта РНФ 20-63-46026.

---

<sup>1</sup> Школа-семинар проводится при поддержке гранта РНФ №20-63-46026.

**ОРГКОМИТЕТ**

1. Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
2. Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
3. Горбунова Ю.Г., чл.-корр. РАН (ИОНХ РАН, Москва) – зам. председателя
4. Селектор С.Л., д.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
5. Алфимов М.В., академик (ЦФ РАН, Москва)
6. Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
7. Белецкая И.П., академик (МГУ, Москва)
8. Вацадзе С.З., профессор РАН (МГУ, Москва)
9. Громов С.П., член-корр. РАН (ЦФ РАН, Москва)
10. Guillard R., professor (Université de Bourgogne, Dijon, France)
11. Denat F., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
12. Золотов Ю.А., академик (ИОНХ РАН, Москва)
13. König B., professor (Universität Regensburg, Germany)
14. Калинина М.А., профессор РАН (ИФХЭ РАН, Москва)
15. Камалов Г.Л., академик НАНУ (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)
16. Койфман О.И., чл.-корр. РАН (ИГХТУ, Иваново)
17. Lemeune A., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
18. Лобанов А.В., д.х.н., проф. (МПГУ, Москва)
19. Мажуга А.Г., профессор РАН (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
20. Минкин В.И., академик (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
21. Мясоедов Б.Ф., академик (ИФХЭ РАН, Москва)
22. Синяшин О.Г., академик (ИОФХ РАН, Казань)
23. Федин В.П., чл.-корр. РАН (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
24. Щербина А.А., д.х.н., доц. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

**Рабочая группа оргкомитета**

- |                                           |                                    |
|-------------------------------------------|------------------------------------|
| к.х.н. Райтман О.А. (РХТУ, ИФХЭ Москва)   | Куцыбала Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)   |
| к.х.н. Колоколов Ф.А. (РХТУ, Москва)      | Шепелева И.И. (ИФХЭ РАН, Москва)   |
| к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва) | Красносельская Е.Н. (РХТУ, Москва) |
| к.х.н. Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)   | Селивантеев Ю.М. (РХТУ, Москва)    |
| Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)      | Матюшенкова В.М. (РХТУ, Москва)    |



# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**



# ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ<sup>1</sup>

А.Ю. Цивадзе

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии РАН  
им. А.Н.Фрумкина, Москва, РФ*

Разработаны основы технологии нетоксичных, экологически безопасных чистящих и моющих средств (в том числе с бактерицидным эффектом) на основе поликомплексонных и бактерицидно активной композиции «Логиям-Ц». Поверхностно активные вещества получены путем переработки отходов пищевой и триглицеридов с использованием комплексов меди с иминодиацетатными производными мукосахаридов и триглицеридов жирных кислот. Показано, что полученные поверхностно активные вещества могут обеспечить подавление вирусов, патогенной микрофлоры, личинок сатропной мухи т.д. Предложен способ приготовления концентратов средств с бактерицидным эффектом. Показано, что путем варьирования концентрациями компонентов, красителей, душистых веществ и загустителей возможно создание линейки средств с бактерицидным эффектом для уборки и санитарной обработки помещений, средств для мытья стен и полов, средств для отмывки дорожных покрытий и т.д.

Разработаны новые селективные экстракционные системы и адсорбенты на основе краун-эфиров, фосфорилсодержащих подандов и их аналогов для эффективного разделения близких по свойствам веществ. Создан демонстрационный каскад из центробежных экстракторов, позволяющий показ возможности практической реализации новых технологических схем с получением технико-экономических показателей масштабирующих химико-технологических процессов.

Разработаны новые тканевые катализаторы и электродные материалы для эффективного производства водорода требуемой чистоты из борогидрида натрия, электролиза воды, создания новых безопасных водородных картриджей для безопасного хранения и транспортировки водорода, создания новых водородо-воздушных топливных элементов с неплатиновыми катализаторами.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782)

# ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНЫ: ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ САМОСБОРКИ<sup>1</sup>

В.А. Бурилов <sup>1</sup>, А.А. Муравьев <sup>2</sup>, С.Е. Соловьева <sup>1,2</sup>, И.С. Антипин <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ  
Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, д. 8.

Сtereo и хемоселективная функционализация (тия)каликс[4]ареновой платформы позволяет существенно изменить как эффективность и селективность взаимодействия с различными субстратами, так и гидрофильно-липофильные свойства макроциклов [1-7]. В докладе будут обсуждены закономерности комплексообразования (тия)каликс[4]аренов с субстратами различной природы: неэлектролитами, катионами, анионами, а также самосборки амфифильных производных для создания различных супрамолекулярных и наносистем, пленок Ленгмюра-Блоджетт, катализаторов и материалов.

Особое внимание будет уделено синтезу амфифильных структур, которые использовались как для задач молекулярного распознавания, так и для синтеза амфифильных металлокомплексных структур, проявивших превосходную каталитическую активность в катализе реакций сочетания и каталитического гидрирования в органических, водно-органических и водных растворах.

1. S.E. Solovieva, V.A. Burilov, I.S. Antipin, *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 134-146.
2. V.A. Burilov, G.A. Fatikhova, M.N. Dokuchaeva, R.I. Nugmanov, D.A. Mironova, P.V. Dorovatovskii, V.N. Khrustalev, S.E. Solovieva, I.S. Antipin. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1980-1993.
3. A.A. Muravev, S.E. Solovieva, F.B. Galieva, O.B. Bazanova, I.Kh. Rizvanov, K.A. Ivshin, O.N. Kataeva, S.E. Matthews, I.S. Antipin, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 32765-32769.
4. V. Burilov, B. Gafiatullin, D. Mironova, E. Sultanova, V. Evtugyn, Yu. Osin, D. Islamov, K. Usachev, S. Solovieva and I. Antipin, *Eur J Org Chem.* **2020**, 2180-2189.
5. V. Burilov, R. Garipova, E. Sultanova, D. Mironova, I. Grigoryev, S. Solovieva, I. Antipin, *Nanomaterials*, **2020**, 10, 1143.
6. A. Muravev, A. Yakupov, T. Gerasimova, R. Nugmanov, E. Trushina, O. Babaeva, G. Nizameeva, V. Syakaev, S. Katsyuba, S. Selektor, S. Solovieva, I. Antipin, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22, 3535.
7. V. Burilov, R. Garipova, D. Mironova, E. Sultanova, I. Bogdanov, E. Ocherednyuk, V. Evtugyn, Y. Osin, I. Rizvanov, S. Solovieva, I. Antipin, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 584-591.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 19-13-00095 и 21-73-10062.

# МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА – МОДЕЛИ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН НИОСОМ<sup>1</sup>

В.В. Арсланов, Е.В. Ермакова

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

*E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com*

В последние десятилетия значительное внимание исследователей в области адресной доставки лекарств было сосредоточено на получении везикул на основе поверхностно-активных веществ. Одними из наиболее популярных наноносителей типа ядро-оболочка являются липосомы — сферические везикулы, имеющие один или несколько бислоёв, образованных фосфолипидами. При всей полезности и заслуженной популярности, липосомы обладают рядом недостатков, таких как низкая стабильность, склонность к окислению фосфолипидов, разрушение в кровотоке, высокая стоимость. В качестве альтернативы липосомам в настоящее время активно исследуются их везикулярные аналоги - ниосомы, главным образом, с точки зрения их применения в различных областях медицины для диагностики, визуализации, лечения и профилактики многих патологических состояний.

Многочисленные исследования монослоев индивидуальных фосфолипидов и их смесей, а также реконструированных пленок, содержащих различные добавки, включая холестерин и белки, позволили получить ценную информацию об организации и физико-химических свойствах планарных систем, которая с успехом была использована для понимания поведения БЛМ. С этих позиций неионогенные ПАВ, использующиеся при формировании ниосом, не рассматривались, а исследованию их монослоев посвящено только несколько работ.

В связи с этим в настоящей работе исследованы монослои Ленгмюра бинарных и тройных смесей неионогенных поверхностно-активных веществ на основе эфиров сорбитана и холестерина. Установлено, что введение холестерина в бинарный монослой поверхностно-активных веществ приводит к существенному повышению совместимости и стабильности 2D систем благодаря изменению структуры пленки и перераспределению взаимодействий между её компонентами.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение №075-15-2020-782)

## 2D МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ<sup>1</sup>

С.Л. Селектор, А.В. Шокуров, Д.С. Куцыбала

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

Доклад посвящён аналитическому обзору современных представлений о механизмах молекулярных переключений, связанных с реорганизацией электронной структуры металлокомплексов в 2D системах. На примере тетрапиррольных комплексов лантанидов рассмотрены три типа молекулярных переключателей: редокс-изомерные, электрохромные и переключатели, основанные на изменении спинового числа металлоцентра.

Как показывает анализ литературы, редокс-изомеризацию следует рассматривать как результат преобразования энергии внешних воздействий в свободную энергию системы. Это позволяет предположить, что любое физическое воздействие, способное изменить внутреннюю энергию (энтропию) системы, может стать фактором, индуцирующим процесс внутримолекулярного переноса электрона. В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое. Кроме того, наши исследования показали, что к факторам, контролирующим таутомерные превращения в бис-фталоцианинатах лантанидов, относятся микроокружение, ориентация молекул в монослое и степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце. Особенности электрохромных превращений рассмотрены на примере тонких плёнок нового карбидо-димерного фталоцианината рутения. Показано, что в таком комплексе, структурно схожем с классическими фталоцианиновыми двухпалубниками, при обратимом электрохимическом окислении/восстановлении происходят необычные изменения: переключение с голубого цвета на пурпурный. Сравниваются характеристики упорядоченных плёнок, сформированных методом Ленгмюра-Шефера и плёнок с хаотической организацией. Продемонстрирован новый принцип управления координационным числом никелевого металлоцентра и его спиновым состоянием в комплексе с тетрафенилпорфирином в монослое, основанный на принудительной супрамолекулярной сборке, которая создаёт условия для образования пятой и шестой координационных связей при аксиальной координации.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №19-73-20236

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА, ЗАМЕСТИТЕЛЯ R В КАРБОКСИЛАТ-АНИОНЕ И СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

С.Е. Нефедов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,  
Ленинский проспект, д.31 E-mail: snef@igic.ras.ru*

На основании систематических исследований методом РСА строения координационных полимеров (КП) цинка, меди(II), кобальта(II), никеля(II), марганца(II) более 70 соединений рассматриваются особенности их геометрии в зависимости от природы металла, заместителя R в карбоксилат-анионе ( $\text{Bu}^t$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ , Me, Ph,  $\text{CF}_3$ ) и органической молекулы, выступающей в качестве мостикового лиганда, сшивающего карбоксилаты, в том числе и гетеромостиковые, в КП (1,4-диоксан,  $\text{Pr}^i\text{OH}$ , 4,4'-дипиридил), а также фосфорил-содержащие порфирилаты. Рассмотрены особенности превращений некоторых КП в реакциях с дибензиловым эфиром, 1,10-фенантролином и пиразолом.

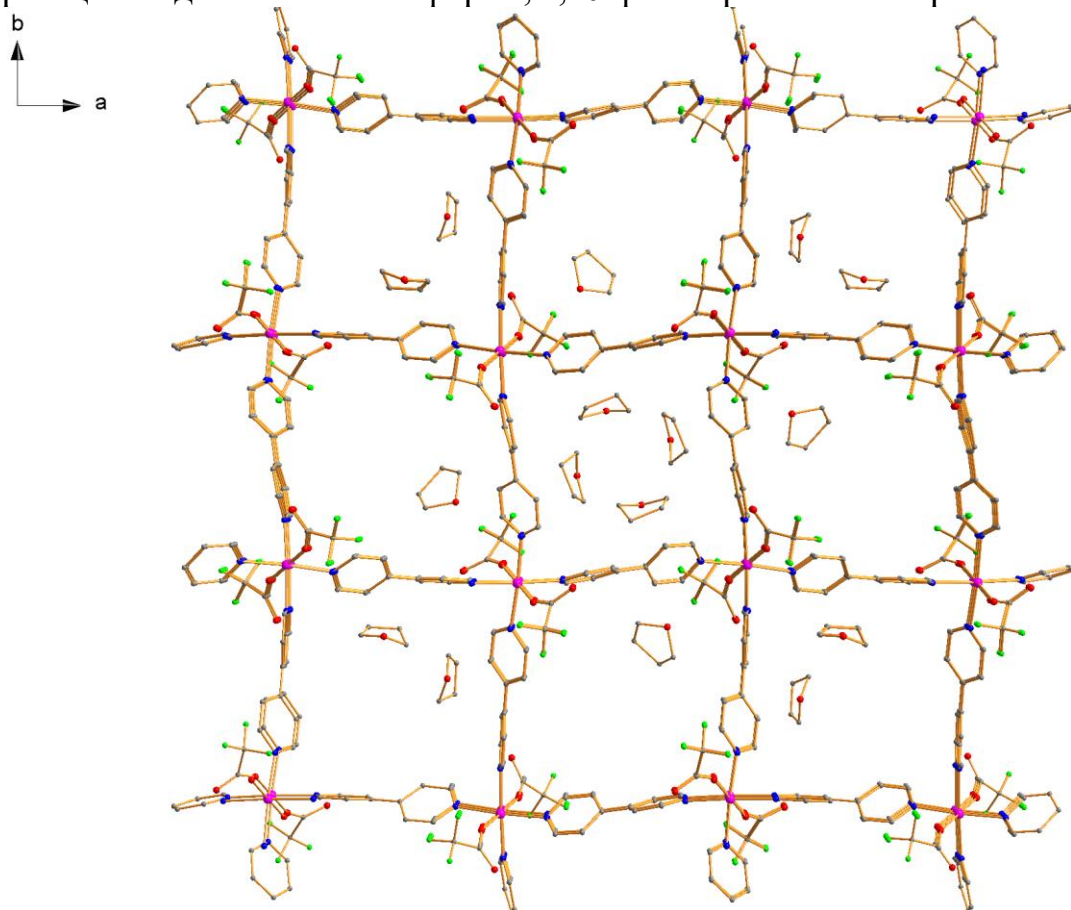


Рис.1 Строение полимера трифторацетата марганца(II) с дипиридилем.  
Цвета атомов: марганец фиолетовый, азот синий, кислород красный, фтор зеленый.

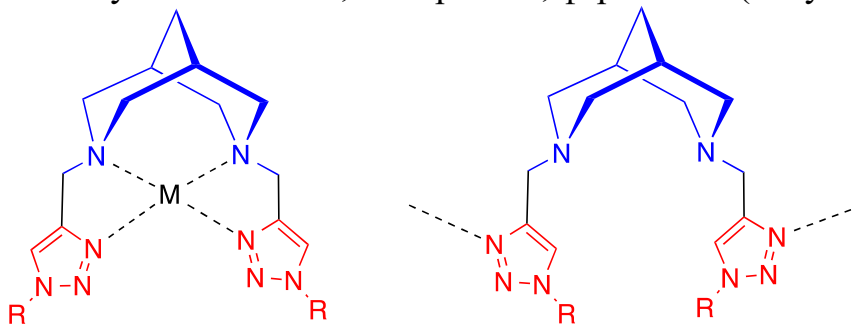
# ЭКЗО- И ЭНДО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ БИСПИДИНОВ: ОТ КАТАЛИЗАТОРОВ К ЛЕКАРСТВАМ И ОБРАТНО<sup>1</sup>

А.И. Далингер<sup>1</sup>, М.А. Калинин<sup>1,2</sup>, А.В. Медведько<sup>1,2</sup>, С.З. Вацадзе<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; E-mail: zurabych@gmail.com

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 47; E-mail: zurabych@gmail.com

В докладе рассматриваются современные вопросы химии 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов (биспидинов), связанные с использованием данного класса соединений как компонентов супрамолекулярных ансамблей [1]. При этом можно выделить два принципиально различных направления связывания биспидина с другой/другими молекулами – по *эндо*-типу и по *экзо*-типу. В первом случае биспидин выступает обычно как полидентатный лиганд, связывающийся с атомами/ионам/молекулами, находящимися в пространстве между атомами азота (Рисунок, слева); во втором случае биспидин сам является субстратом для связывания с молекулой-хозяином, как правило, ферментом (Рисунок, справа).



Полученные в ходе наших исследований результаты представляют значительный интерес для целенаправленного конструирования и применения новых катализаторов (см., например, [2]) и биологически активных веществ на базе биспидиновой платформы.

[1] I.S. Antipin, M.V. Alfimov, V.V. Arslanov, *et al.* "Functional supramolecular systems: design and applications", *Russ Chem Rev*, 2021, **90** (8), 895–1107; <https://doi.org/10.1070/RCR5011>

[2] E.S. Mozhaitev, K.Y. Ponomarev, O.S. Patrusheva, *et al.* "Conjugates of Bispidine and Monoterpenoids as Ligands of Metal Complex Catalysts for the Henry Reaction", *Russ J Org Chem*, 2020, **56** (11), 1969–1981; <https://doi.org/10.1134/S1070428020110123>

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20090)

# СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИГАНД-РЕЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ<sup>1</sup>

Райтман О.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9*  
*ИБХ РАН, 117997, Москва, улица Миклухо-Маклая, 16/10*  
[rightman@muctr.ru](mailto:rightman@muctr.ru)

В настоящее время актуальным направлением исследований в биохимии является изучение молекулярного механизма взаимодействия рецепторных молекул с белковыми компонентами вирусных частиц. Высокий интерес к таким системам обусловлен необходимостью в экспрессной диагностике вирусных инфекций, а также в разработке противовирусных препаратов. Одним из подходов к созданию противовирусных агентов является дизайн ингибиторов адгезии и фузии вирусных частиц с мембраной заражаемой клетки. При этом за основу таких ингибиторов могут быть взяты пептидные фрагменты рецепторов вируса, экспрессируемых заражаемыми клетками. Однако для исследования 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 биорелевантных соединений 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, кинетические параметры и некоторые другие физико-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных систем. 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. Особое внимание в докладе будет уделено анализу связывающей активности пептидных лигандов с молекулярными рецепторами.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-04-60277 Вирусы

# МЕТОД ЯМР КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ: ПРИМЕНЕНИЕ К БИЯДЕРНЫМ ТРЕХПАЛУБНЫМ КОМПЛЕКСАМ С ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНОМ<sup>1</sup>

Бабайлов С.П.<sup>1</sup>, Половкова М.А.<sup>2</sup>, Киракосян Г.А.<sup>2,3</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Заполцкий Е.Н.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, просп. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090, Российская Федерация. E-mail: babajlov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31-4, Москва, 119071, Российская Федерация

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991, Российская Федерация

Хорошо известно, что температурная зависимость индуцированных лантанидами сдвигов (ЛИС), определенных из спектров ЯМР <sup>1</sup>H в растворах кинетически стабильных мооядерных комплексов лантанидов, линейна от обратной температуры (1/T) [1]. Такая зависимость может быть использована для <sup>1</sup>H ЯМР-мониторинга температуры в растворах. В настоящей работе исследованы спектры <sup>1</sup>H ЯМР в зависимости от температуры для трехпалубных биядерных комплексов лантанидов с тетра-15-краун-5-фталоцианинами (Ln<sub>2</sub>[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>3</sub>, где Ln= Tb, Dy, Ho и Tm (рис. 1) в «физиологическом» диапазоне температур от 300 до 325 K в CDCl<sub>3</sub>. Установлено, что зависимость LIS ( $\Delta\delta_{\text{LIS}}$ ) линейно коррелирует с 1/T аналогично мооядерным парамагнитным комплексам лантанидов. На одном из изученных комплексов (Tb<sub>2</sub>[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>3</sub>) показано, что чувствительность ЛИС к температуре составила 1.0 ppm/K.

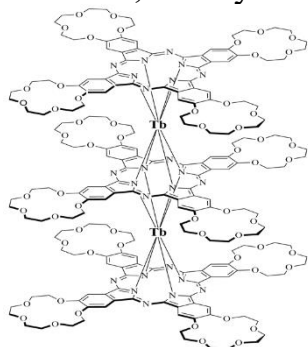


Рис. 1

Количественное исследование скоростей спин-спиновой релаксации в зависимости от температуры свидетельствует, что она весьма существенна и позволяет из анализа Кюри-спиновой и дипольного вкладов в парамагнитное увеличение скоростей релаксации определять строение комплексов непосредственно в растворе. Анализ температурной чувствительности ЛИС и скоростей релаксации в этих кинетически и термодинамически стабильных комплексах позволяет рассматривать их

как модельных сдвигающих и релаксационных термочувствительных зондов для неполярных растворов [2]. ЯМР-определение локальной температуры в водных средах является перспективным методом диагностики заболеваний с помощью МРТ-технологий.

[1] S.P. Babailov, Sens. & Actuat. B. Chem., 2017, V.251, P. 108.

[2] S.P. Babailov, M.A. Polovkova, G.A. Kirakosyan et. al. // Sens. & Actuat. A. Phys., 2021, accepted.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).

# О РОЛИ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В СОЗДАНИИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ И ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФДТ<sup>1</sup>

Д.Б. Березин<sup>1</sup>, А.В. Кустов<sup>1,2</sup>, Моршнев Ф.К.<sup>1,2</sup>, Кукушкина Н.В.<sup>1</sup>,  
Д.В. Белых<sup>3</sup>, Т.Е. Зорина<sup>4</sup>, В.П. Зорин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Институт макрогетероциклических соединений,*

*Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7; e-mail: [berezin@isuct.ru](mailto:berezin@isuct.ru)*

<sup>2</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Россия, г. Иваново, Академическая ул., 1; e-mail: [kustov@isuct.ru](mailto:kustov@isuct.ru)*

<sup>3</sup> *Институт химии Коми научного центра УрО Российской академии наук,  
Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: [belykh-dv@mail.ru](mailto:belykh-dv@mail.ru)*

<sup>4</sup> *Белорусский государственный университет,  
Беларусь, г. Минск, Пр-т Независимости, 4; e-mail: [vpzorin@mail.ru](mailto:vpzorin@mail.ru)*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – широко известный малоинвазивный метод борьбы с опухолями и антибиотикорезистентными патогенами [1, 2]. Наряду с обязательными требованиями к фотосенсибилизаторам (ФС), таким как интенсивное светопоглощение с высокой глубиной тканевого проникновения (1-2 см), эффективная генерация активных форм кислорода и низкая токсичность в отношении здоровых клеток, важнейшим фактором является достижение оптимальной амфифильности пигмента [1, 3, 4]. Действительно, определенное состояние гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ФС не только приводит к повышению его биодоступности и тропности к атипичным клеткам, но и к характерному типу распределения препарата в биожидкостях, например, в ходе конкурентного связывания с транспортными белками крови, которое определяет характер последующего распределения ФС в атипичной клетке и механизм клеточной смерти [5].

Действие ФС в биосистемах и их моделях осуществляется через ряд конкурентных взаимодействий на границах раздела фаз. В частности, это касается не только поведения препарата на границе вода – белок или вода – липидная мембрана клетки, но и в системе вода – средство доставки ФС (например, ПАВ) в процессе приготовления лекарственной формы препарата [5, 6]. Представленный доклад посвящен вопросам моделирования ГЛБ тетрапиррольных ФС с различным типом функционального замещения молекул в водно-органических средах и в системах, содержащих биосовместимые ПАВ или транспортные белки крови.

[1] A.V. Kustov, T.V. Kustova, D.V. Belykh, et al. *Dyes Pigm.*, **2020**. 173, 107948.

[2] C. Giancola, M. Caterino, F. D'Aria, et al. *Intern. J. Biol. Macromol.*, **2020**. 145, 244-251.

[3] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, et al. *J. Chem. Thermodyn.*, **2017**. 115, 302-306.

[4] A.V. Kustov, D.V. Belykh, O.M. Startseva, et. al. *Pharm. Anal. Acta*, **2016**. 7, 480-484.

[5] L. Yakavets, M. Millard, V. Zorin, et al. *J. Contr. Release*, **2019**. 304, 268-287.

[6] D.B. Berezin, A.V. Kustov, M. A. Krest'yaninov, et al. *J. Mol. Liq.* **2019**. 283, 532–536.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00398).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ КАК ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ДИСЦИПЛИН

А.В. Лобанов

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»*

Химия супрамолекулярных систем – активно развивающаяся область знания, в которой присутствует как чисто фундаментальный аспект исследования структурных особенностей, так и громадная прикладная часть, связанная с уникальными и значимыми свойствами этих объектов. Составляющие фрагменты супрамолекулярной системы удерживаются воедино нековалентными связями (водородными, ван-дер-ваальсовыми, ионными, диполь-дипольными, гидрофобными), что является предметом исследования, интересным как для химии, так и для физики. Области потенциального применения супрамолекулярных систем охватывают биологию, медицину, электронику, оптику, катализ, нанохимию, коллоидную химию, экологию и множество родственных наук и сфер.

Многогранность свойств и множественность вариантов применения супрамолекулярных систем делает их предметом, попадающим под прицел изучения большого ряда фундаментальных дисциплин и спецкурсов в учебных программах среднего и высшего образования. В докладе предлагается проанализировать современное состояние учения о супрамолекулярных системах, его междисциплинарный статус и место в различных дисциплинах, а также обсудить возможные траектории развития образовательных модулей, учитывающие вновь появляющиеся данные экспериментальных исследований.

# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИМЫ И КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28;  
e-mail: sdudkin@ineos.ac.ru*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

Макробиициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробиициклические аналоги являются представителями перспективного с практической и теоретической точки зрения класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1, 2]. Трис-азометиновые комплексы 3d-металлов с триподным N<sub>6</sub>-гексадентатным лигандами, образованные сшивками кислотами Льюиса, [3] обладают уникальными спектральными характеристиками и магнитными свойствами [4]. Кроме того, некоторые из этих соединений проявили свойства мономолекулярных магнитов [5].

В докладе будут представлены и обсуждены как достижения в области синтеза лигандов на основе гетероциклических оксимов, так и данные об их пространственном и электронном строении.

## Литература

- [1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Изд-во Граница, Москва, 2018. 544 с.
- [2] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Инкапсулирование: синтез, реакционная способность и практическое использование инкапсулирование ионов и молекул*. Изд-во Граница, Москва, 2019. 752 с.
- [3] Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Bogomyakov A.S., Nemykin V.N., Y.Z. Voloshin. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, P. 3062-3071.
- [4] Azarkh M., Penkova L., Kats S., Varzatskii O., Voloshin Y., Groenen E. // *J. Phys.Chem. Lett.* 2014. Vol. 5. P. 886-889.
- [5] Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R.E.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, P. 9792-9795.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00357) и Российского научного фонда (грант № 21-73-20145)

# ПОРФИРИНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСОРИКЕ

Н.В. Коновалова

*ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,  
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва,  
просп. Вернадского, 86; e-mail: nadejda\_73@mail.ru*

Порфирины и родственные макроциклы, а также их металлокомплексы проявляют ряд уникальных физико-химических свойств, что позволяет использовать их в качестве структурных компонентов при разработке наноразмерных материалов и устройств для применения в сенсорике, молекулярной фотонике и оптоэлектронике, а также в медицине. В частности, проявляемая в биологических системах способность производных порфиринов обратимо связывать органические и неорганические молекулы, а также чувствительность их оптических спектров поглощения и испускания к любым структурным изменениям интенсивно используются при создании чувствительных материалов для различных химических сенсоров. Возможность тонкой настройки физико-химических свойств порфиринов путем химической модификации их структуры, такой как введение или изменение природы периферийных заместителей и атома металла в тетрапиррольном макрокольце, позволяет создавать чувствительные материалы на основе порфиринов для разнообразных практических целей.

В данном докладе будут рассмотрены принципы создания химических сенсоров на основе порфиринов и родственных макроциклов. В соответствии с механизмом передачи и регистрации сигнала химические сенсорные системы могут быть классифицированы на электрохимические, оптические сенсоры, преобразователи массы и др. Основное внимание в докладе будет уделено рассмотрению устройств на основе порфиринов, предназначенных для анализа газов и летучих органических веществ. Такие химические сенсоры обычно включают два основных компонента: чувствительный материал, способный распознавать молекулы аналита, и преобразователь, который позволяет измерить величину взаимодействия между аналитом в газовой фазе и твердым чувствительным слоем. Разработка химических сенсоров для анализа состава воздушных сред включает тщательный дизайн каждого из компонентов сенсорного устройства и интеграцию их в единую схему. Различные подходы для достижения высокой эффективности и достоверности результатов анализа будут представлены в докладе.

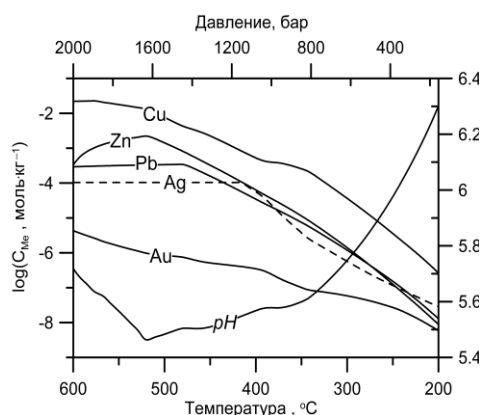
# МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

Н.Н. Акинфиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Старомонетный пер., 35; E-mail: [akinfiyev@igem.ru](mailto:akinfiyev@igem.ru)

Развитие современной геологии во многом определяется внедрением в неё количественных методов анализа и описания геохимических процессов и, в первую очередь, методов физической химии и химической термодинамики. А с точки зрения процессов рудоотложения, протекающих на поверхности раздела флюид / порода, особое значение приобретают современные физико-химические методы исследования поверхностей. В докладе будут изложены основы метода и этапы построения термодинамических моделей конвективных гидротермальных систем.

В качестве примера будет построена термодинамическая модель золото-полиметаллической колчеданной рудообразующей системы в связи с эволюцией малоглубинного очага кислого вулканизма юной островной дуги (Галкинское месторождение, Северный Урал). Полученное при моделировании низкое отношение  $w/r$  ( $< 0.25$ ) свидетельствует в пользу медленного просачивания флюида вверх по разрезу. В целом, в рассматриваемом температурном диапазоне 600–200 °С содержание Cu, Zn, Pb, Ag и Au во флюиде монотонно убывает при снижении температуры за счет осаждения твердых фаз на поверхности раздела флюид/порода. С падением температуры от 550 до 450 °С и ниже последовательно начинают кристаллизоваться халькопирит ( $\pm$  пирротин), сфалерит и, в подчиненных количествах, галенит. Концентрация цинка во флюиде при снижении температуры сначала возрастает за счет поступления цинка из вмещающих пород, а при температуре ниже 520 °С начинает уменьшаться из-за образования в системе сфалерита.



Температурная зависимость десятичного логарифма молярных концентраций металлов ( $C_{Me}$ ) во флюиде, находящемся в равновесии с вмещающими породами, при просачивании флюида, поднимающегося от магматического очага, вверх по разрезу. Верхняя ось абсцисс соответствует принятым в расчете давлениям. Правая ось ординат отвечает равновесному значению кислотности флюида. Снижение

концентрации металла на рисунке при его движении вверх по разрезу соответствует его отложению в минеральной форме во вмещающих породах.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-17-0018

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ТРИПИРРОЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ: МОРФОЛОГИЯ, ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОДЕГРАДАЦИЯ<sup>1</sup>

Г.Л. Пахомов<sup>1,2</sup>, П.А. Стужин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Шереметьевский проспект, 7;

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, ГСП-105; E-mail: [pakhomov@ipmras.ru](mailto:pakhomov@ipmras.ru)

Трипиррольные пигменты субфталоцианины (SubPcs) – обширный класс порфириноидов с сокращенным макроциклом, отличающийся от тетрапиррольных аналогов и по оптическим свойствам индивидуальных молекул, и по коллективным свойствам, таким как фотопроводимость. Прогресс в применении SubPcs в органических фотовольтаических преобразователях связан, в том числе, с их технологичностью, которая позволяет получать подходящие для приборного применения слои как вакуумными, так и жидкостными методами, или их комбинацией [1,2].

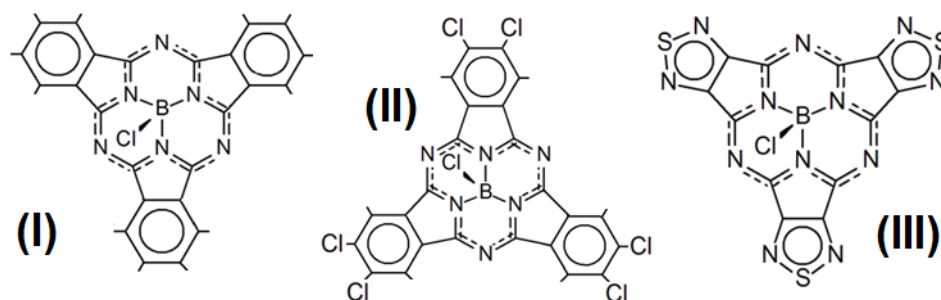


Рис. 1. Молекулярная структура базового субфталоцианина хлорида бора (I), его гексахлор-производного (II) и *трис*(1,2,5-тиадиазола) субпорфиразина хлорида бора (III).

Эта «технологичность» основана на устойчивости молекулярной структуры к различным растворителям и термическому испарению, однако проблема устойчивости к интенсивному облучению в области солнечной активности в работающем устройстве изучена недостаточно. Анализ деградационных процессов для молекул SubPcs в многослойной структуре, часто в смеси со вторым компонентом гетероперехода, является непростой и важной задачей. В докладе рассматриваются литературные работы и собственные исследования по фотодеградации ряда практически важных производных SubPcs показанных на Рис. 1, включая изменения в морфологии слоев и их свойствах, делаются выводы о её связи с молекулярным строением и о возможностях замедления.

[1] K.L. Sampson, S.R. Nyikos, G.E. Morse, T.P. Bender, *ACS Appl. Energy Mater.* **4** (2021) 1237.

[2] P.A. Yunin, V.V. Travkin, Y.I. Sachkov, A.I. Koptyaev, P.A. Stuzhin, G.L. Pakhomov, *Appl. Surf. Sci.* **512** (2020) 145645.

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

# ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМА.

А.Л. Ключев<sup>1\*</sup>, А.Н. Майдан<sup>2</sup>, Н.А. Поляков<sup>1,2</sup>.

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

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

\*E-mail: [klyuevchem@mail.ru](mailto:klyuevchem@mail.ru)

Известно, что хромовые покрытия характеризуются высокой химической стойкостью, термостойкостью, склонностью к пассивации на воздухе, однако они неустойчивы к воздействию атмосферы, аналогичной морской среде. Улучшить коррозионностойкость и эксплуатационные свойства хромовых покрытий можно путём модифицирования дисперсными тугоплавкими наночастицами.

Синтезированы хромовые композиционные электрохимические покрытия (КЭП) путем нанесения на медную подложку из электролита на основе Cr(III), а также с добавками наночастиц Nb<sub>2</sub>N и Ta<sub>2</sub>N, которые достаточно хорошо соосажаются с хромом, а также могут прилипать к его поверхности в отсутствии внешней поляризации. Полученные покрытия супергидрофобизировались стеариновой кислотой.

Коррозионная стойкость синтезированных КЭП исследовалась в камере солевого тумана, а также в растворе 3.5% NaCl с помощью спектроскопии электрохимического импеданса и электрохимической шумовой спектроскопии Чебышева.

Предложены эквивалентные электрические схемы, моделирующие коррозионное поведение КЭП в 3.5% NaCl, показано, что уровень электрохимического шума потенциала изученных образцов прямо пропорционален сопротивлению пассивной плёнки и обратно пропорционален ёмкости двойного электрического слоя (Рис.1).

Показано, что данные, полученные разными методами имеют высокую положительную корреляцию, наилучшую коррозионную стойкость имеют КЭП, модифицированные нитридами ниобия и тантала и супергидрофобизированные.

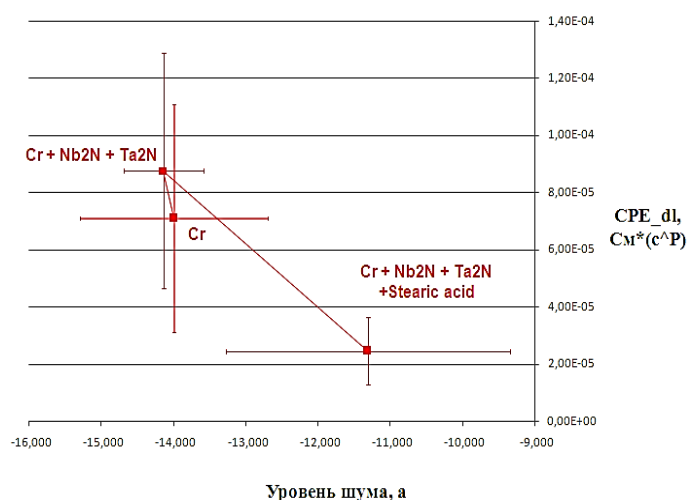


Рис. 1. Корреляция между уровнем шумов потенциала и ёмкостью двойного электрического слоя, моделируемой элементом постоянной фазы CPE

# ФОРМИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКТОПЛАСТ-ТЕРМОПЛАСТ<sup>1</sup>

Шапагин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email: [shapagin@mail.ru](mailto:shapagin@mail.ru)  
Московский авиационный институт г. Москва, Волоколамское шоссе, д.*

Актуальной задачей, возникающей при формировании многослойных полимерных композиционных реакто-термопластичных материалов, является изучение фазовой структуры в диффузионной зоне и влияние на ее формирование и отверждение технологических параметров.

Целью работы было изучение влияния технологических параметров (температура, время) отверждения композиции эпоксидный олигомер (ЭО) – исходно нерастворенный полисульфон (ПСФ) на формирование фазовой структуры в межфазной диффузионной зоне, а также прогнозирование области распространения трещины в эпоксиполисульфоновых композициях со сложной фазовой архитектурой. В качестве объектов исследования использовали ЭО марки ЭД-20, ПСФ марки ПСК-1 и отвердитель диамонодифенилсульфон (ДДС) с температурой отверждения 180 °С.

Ранее нами было изучено структурообразование в диффузионной зоне и установлена концентрационная область распространения трещины на примере эпоксиполиэфирсульфоновой композиции, характеризующейся диаграммой фазовых состояний (ДФС) аморфного расслоения с нижней критической температурой смешения. В данной работе изучены диффузионные зоны системы ЭО – ПСФ, построены ДФС исходных и отвержденных смесей и установлено, что система относится к классу систем с аморфным расслоением и характеризуется верхней критической температурой смешения. Исследованы концентрационные профили и фазовая организация диффузионных зон систем отвержденных при температурах 200 и 180 °С, и показано влияние времени предварительной выдержки при температурах (120, 140 или 160 °С) ниже температуры отверждения. Установлено, что ширина диффузионной зоны практически не зависит от температуры предотверждения и отверждения. Показано, что в диффузионной зоне фазовая структура сложная и имеет тип матрица дисперсия, где дисперсные фазы обогащены ПСФ (размер до 1 мкм) в области концентраций обогащенных ЭО, и дисперсные фазы обогащены эпоксидным полимером (ЭП) с размером от 10 до 1 мкм в области концентраций обогащенных ПСФ. Определен предел прочности (~60 МПа) при разрушении систем

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722)

ЭП-ПСФ-ЭП, сформированных при различных температурах и временах выдержки. Установлено, что предел прочности не зависит от температуры и близок к когезионной прочности ПСФ.

Установлено, что область распространения трещины в межфазной диффузионной области отвержденной системы ЭП-ПСФ, характеризующейся сложной фазовой архитектурой, носит случайный характер.

# ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА С САМООРГАНИЗУЮЩИМИСЯ ТЕМАТИЧЕСКИМИ КАРТАМИ

Д.Н.Тюрин, В.А.Котенев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email: [webmaster@phych.ac.ru](mailto:webmaster@phych.ac.ru)*

В настоящей работе представлена поисковая система с улучшенным отображением смыслового содержания документов на основе самоорганизующихся тематических карт.

Ключевым архитектурным отличием поисковой системы является наличие сетевых роботов - программ, которые, исходя из некоторого начального множества ссылок, рекурсивно сканируют Web-страницы, извлекая из них новые ссылки. Для улучшения отображения смыслового содержания документов эффективным является использование нейросетевых интеллектуальных информационных технологий, в частности самоорганизующихся тематических карт. Нейросетевая модель относится к алгебраической модели распознавания образов. Суть таких моделей сводится к представлению документов в виде векторов. Сокращение количества документов путём категоризации или группировки их сходных элементов реализует кластеризацию документов. Алгоритм функционирования самоорганизующихся карт (Self Organizing Maps - SOM) позволяет осуществить один из вариантов кластеризации представляющих документы многомерных векторов - алгоритм проектирования с сохранением топологического подобия.

В представленной системе отображение топологической структуры организуется в виде пространственной структуры – решётки с узлами – нейронами, координаты которых задают тип пространственной топологии – топологическую функцию. Для этого каждому нейрону внутри слоя назначается определённая пространственная координата, соответствующая топологической позиции.

Итерационный алгоритм обучения сети последовательно повторяет два основных этапа: выявление нейрона-победителя, «улавливающего» центр своего кластера, наиболее близкого по топологии входному образу; «подтягивание» весов нейрона-победителя, как соответствующего узла топологической сети, к своему кластеру путём вычисления взвешенной суммы координат своего узла и центра обучающего класса.

В представленной в данной работе системе с помощью самоорганизующихся карт можно выявить и исследовать зависимости между различными характеристиками входных образов и выделить сегменты, объединив их по схожим признакам. **Конкретные документы при этом связываются со своими областями карты, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс.** Полученные карты тематических классов могут использоваться для анализа закономерностей в больших наборах данных и документов, полученных поисковой машиной в результате запроса пользователя поисковой системе. Также важно, что при этом могут быть обнаружены неожиданные скопления близких документов и содержащихся в них данных, последующая интерпретация которых пользователем может привести к получению нового знания об исследуемой системе, исследуемой проблеме.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ХОДЕ МОДИФИКАЦИИ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II)

И.В. Ельцов

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

В ходе синтеза новых соединений остро встает вопрос об идентификации полученного продукта. При этом, даже для молекул достаточно малого размера зачастую существует несколько вариантов реализации структуры. Современные физико-химические методы анализа в значительной степени упрощают решение этой задачи. Но при этом следует учитывать тот факт, что большая их часть нацелена на анализ твердой фазы: колебательная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), всевозможные термические методы и т.д. В случае же протекания реакции в нескольких параллельных направлениях в твердую фазу, как правило, выделяется только один, наименее растворимый продукт. Таким образом, отсутствует полнота информации о химических процессах, протекающих в системе.

Исследование состава реакционной смеси далеко не всегда является простой задачей и требует отдельного процесса разделения и пробоподготовки. Это зачастую приводит к тому, что стадия исследования реакционного раствора опускается, а находящиеся в нем формы остаются неизученными.

В настоящей работе приведены примеры исследования растворов различных координационных соединений на основе клатрохелата  $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$ , (Bd и Gm – анионы бензилдиоксима и глиоксима). Ввиду большого размера молекул обычные методы анализа достаточно малоинформативны и не могут дать однозначной информации о строении соединений. Получение же качественного монокристалла, пригодного для РСА, далеко не всегда является легко решаемой задачей. Использование методик одномерной и двухмерной спектроскопии ЯМР позволило провести анализ состава и строения полученных координационных соединений. Более того, в ряде случаев были обнаружены соединения, отличающиеся по своей структуре от выделенных в твердую фазу. Использование полученной информации в дальнейшем позволило откорректировать методику синтеза и целенаправленно выделить продукты, обнаруженные в растворе.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР ПРОЦЕССОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ<sup>1</sup>

Заполоцкий Е.Н.<sup>1</sup>, Бабайлов С.П.<sup>1</sup>, Коковкин В.В.<sup>1,2</sup>, Шакирова О.Г.<sup>1,3</sup>, Ми-  
ров И.В.<sup>1,2</sup>, Чуйков И.П.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090, Российская Федерация.  
E-mail: babajlov@niic.nsc.ru*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 1, Новоси-  
бирск, 630090, Российская Федерация*

<sup>3</sup> *Комсомольский-на-Амуре государственный университет, пр. Ленина 27,  
корпус 1, Комсомольск-на-Амуре, Хабаровский край,  
681013, Российская Федерация*

<sup>4</sup> *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО  
РАН пр. Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090, Российская Федерация.*

Методами УФ- и видимой спектроскопии и ЯМР были изучены процессы спин-кроссоверного перехода (SCO) в твердой фазе и в растворе для комплексов  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{Pz})_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{Pz})_3)_2]\text{SiF}_6$ . Было показано, что монотонное уменьшение доли низкоспинового состояния и увеличение доли высокоспинового состояния в растворах обеих сложных систем происходит при повышении температуры от 295 до 360 К. По данным ЯМР, частичная диссоциация комплекса происходит в водных растворах обоих комплексов при повышении температуры от 300 до 366 К, что объясняет наблюдаемое с помощью УФ-видимой спектроскопии несоответствие относительной заселенности HS/LS-состояний в ДМФА и водных растворах. Доля высокоспиновой формы составляет примерно 10% в водных растворах при температуре около 330 К (по сравнению с примерно 50% в твердой фазе). В спектрах ЯМР спин-кроссовер отображается в виде значительного изменения химических сдвигов и полуширины сигналов. Предлагается использовать существенные температурные зависимости химических сдвигов и полуширины сигналов для контроля температуры в жидких средах с помощью ЯМР и МРТ.

---

<sup>1</sup> *Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).*

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЯ ДИФИЛЬНОГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО ХРОМОИОНОФОРА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ<sup>1</sup>

А.В. Александрова<sup>1,2</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, А.В. Бакиров<sup>2</sup>, М.А. Щербина<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.Фrumкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: aleksandrova872@gmail.com*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д.70*

Загрязнение окружающей среды в настоящее время представляет собой серьезную проблему для здоровья человека. Основная причина вреда здоровью — это попадание токсичных соединений в атмосферу и воду. Источником таких загрязнений могут становиться промышленные отходы, которые содержат, в том числе соединения тяжелых металлов.

В настоящей работе показана возможность управления структурой монослоя Ленгмюра дифильного гемицианинового хромоионофора MolC, селективно связывающего катионы ртути, для усиления эффективности этого взаимодействия. Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения установлено, что присутствие катионов бария в субфазе приводит к ориентации хромоионофорных фрагментов MolC «голова-к-голове», что облегчает связывание катионов ртути. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое за счет комплексообразования. Для количественной оценки содержания ионов ртути в работе впервые применен радиометрический подход, в рамках которого введен коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов и свободного лиганда ( $I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$ ). Для монослоев ChIP21 на жидкой и твердой подложке получены линейные зависимости коэффициента связывания от логарифма концентрации ртути в широком диапазоне концентраций, построены калибровочные кривые. Обнаружено, что при переходе от монослоев к пленкам на твердой подложке порог чувствительности ChIP21 понижается на 1-2 порядка. Продемонстрирована высокая селективность разрабатываемого сенсорного элемента по отношению к катионам ртути в присутствии 10-кратного избытка мешающих ионов. Проведено сравнение архитектур ультратонких плёнок с различной ориентацией хромоионофора и оптимизирована методика формирования сенсорных элементов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268)

# НОВЫЙ ВОДОРАСТВОРИМЫЙ КАТИОННЫЙ ТРИС-ФТАЛОЦИАНИНАТ ТЕРБИЯ (III) КАК ТЕРМОСЕНСОР ДЛЯ ТОМОГРАФИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД<sup>1</sup>

Д.А. Бунин<sup>1</sup>, М.А. Половкова<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Г.А. Киракосян<sup>1,2</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 пр., 31, корп. 4; E-mail: bunin\_dm@mail.ru

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

Зависимость величины химических сдвигов сигналов резонанса от температуры в спектрах ЯМР парамагнитных комплексов позволяет использовать данный метод для получения «температурных профилей» живых тканей в ходе томографической диагностики с применением биосовместимых термосенсоров.

В данной работе были впервые получены водорастворимые иодиды катионных сэндвичевых комплексов Y и Tb с окта-(диэтил-метил-аммонийметил-фенокси)-замещенным фталоцианином в качестве лиганда (Рис. 1). Показано, что химический сдвиг сигнала протона *m*-H в трехпалубном комплексе  $[Y_2L_3] \cdot I$  не изменяется при повышении температуры, тогда как химический сдвиг сигнала этого протона в изоструктурном парамагнитном комплексе тербия(III)  $[Tb_2L_3] \cdot I$  претерпевает сдвиг в слабое поле при повышении температуры с высокой чувствительностью  $d(\Delta\delta)/dT = 0.6$  ppm/K (Рис. 2, <sup>1</sup>H-ЯМР 600 МГц, спектры зарегистрированы в D<sub>2</sub>O).

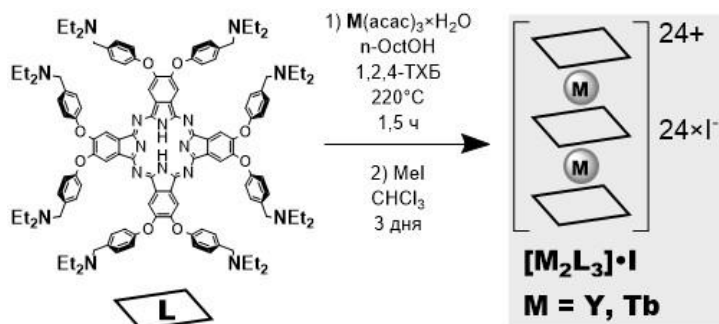


Рис. 1. Синтез катионных трис-фталоцианинатов Y и Tb.

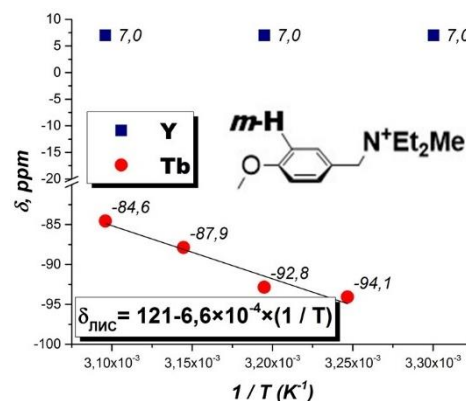


Рис. 2. Сдвиги ЯМР-сигнала протона *m*-H в зависимости от температуры для  $[Y_2L_3] \cdot I$  и  $[Tb_2L_3] \cdot I$

Полученные результаты могут быть использованы для разработки нового биосовместимого и высокочувствительного термосенсора на основе комплекса  $[Tb_2L_3] \cdot I$  для томографической диагностики.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-63-46026).

# МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ С БОЛЬШИМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ В СОСТАВЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>

А.С. Горшкова<sup>1</sup>, Д.В. Голубев<sup>1</sup>, А.А. Буш<sup>1</sup>, В.Д. Румянцева<sup>1</sup>, В.В. Фомичев<sup>1</sup>,  
Т.А. Агеева<sup>2</sup>, О.И. Койфман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет,  
Москва, пр. Вернадского, 78; E-mail: [asgorsh@mail.ru](mailto:asgorsh@mail.ru)

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Шереметевский пр., 7

Порфирины находят широкое применение в различных областях науки, медицины и техники. В современной электронной технике одной из актуальных проблем остается разработка «долгоживущего» электретного материала. Предложен новый подход в формировании электрета, основанный на интеркаляции в полимерную матрицу при воздействии постоянного электрического поля металлокомплексов порфиринов с большим дипольным моментом. Данный материал может обладать временем жизни электретного состояния, сопоставимым со временем деградации полимера, в сочетании с высокими электретными характеристиками.

Синтезирован ряд порфириновых комплексов переходных элементов: TiO, VO, Bi(III)I [1], изученных методами ИК-спектроскопии, РФЭС и квантовой химии. Установлен характер распределения электронной плотности по элементам молекулярной структуры и определены значения дипольных моментов. Показано, что атом металла является ретранслятором электронной плотности от атомов азота макроцикла к атому кислорода или йода. Максимальные значения дипольного момента установлены для BiI-ЭП II (6.47 D) и для BiI-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирина (3.87 D). Рассчитанные дипольные моменты TiO-ЭП II – 2.94 D, VO-ЭП II – 2.32 D.

Поливинилацетатные пленки с включением металлокомплексов порфиринов (концентрации до 3.7 масс. %) формировались под действием постоянного электрического поля. На пленки методом вакуумного напыления наносились медные электроды (толщиной 20 мкм). Изучены диэлектрические свойства полимерных пленок и обнаружен выраженный электретный эффект. Полученные результаты открывают перспективы для создания нового семейства электретных материалов.

## Литература

1. Ageeva T.A., Bush A.A., Golubev D.V., et al. Porphyrin metal complexes with a large dipole moment – elements of the new design of an electret material. J. Organometallic Chem., 2020, Vol. 922, P. 121355.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00244).

# ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ФОСФОРА(V) ЗА СЧЕТ ОБРАТИМОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К МАКРОЦИКЛУ<sup>1</sup>

Коломейчук Ф.М.<sup>1,2</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Половкова М.А.<sup>2</sup>, Синельщикова А.А.<sup>2</sup>,  
Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Шокуров А.В.<sup>2</sup>, Киракосян Г.А.<sup>1,2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Ци-  
вадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Москва, Россия E-mail: [kolomeychuk@gmail.com](mailto:kolomeychuk@gmail.com)

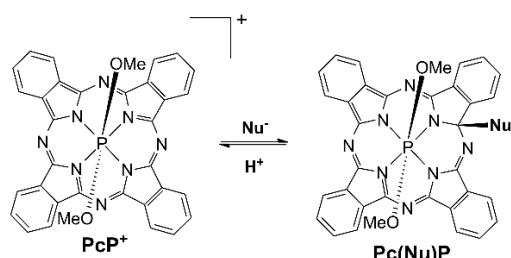


Рис. 1. Реакция нуклеофильного присоединения к  $\text{PPc}^+$

Ароматичность является неотъемлемой характеристикой фталоцианинов (Pc) и основой их устойчивости. И хотя аналоги Pc с нарушенной цепью сопряжения описаны в литературе, получение устойчивых на воздухе неароматических производных Pc, способных к обратимому восстановлению ароматичности является сложной задачей.

В данной работе впервые открыт новый тип реакционной способности фталоцианинов, на примере комплексов фосфора (V) ( $\text{PPc}^+$ ): реакция ароматического нуклеофильного присоединения к одному из  $\alpha$ -углеродов пиррольного фрагмента макроцикла с получением соответствующих аддуктов (Рис. 1).<sup>1</sup> В качестве нуклеофильных частиц изучались  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OMe}^-$ ,  $\text{OPh}^-$  и  $\text{CN}^-$ . Во всех случаях реакция приводила к появлению новых полос поглощения в ближней ИК области спектра (Рис. 2), положение которых зависело от природы нуклеофила (от 865 до 934 нм). Кроме того, наблюдалось тушение флуоресценции комплекса  $\text{PPc}^+$ . Структура аддукта  $\text{PPc}(\text{OH})$  была доказана методом рентгеноструктурного анализа. Нарушение ароматичности фталоцианинового кольца было также показано с помощью ЯМР-

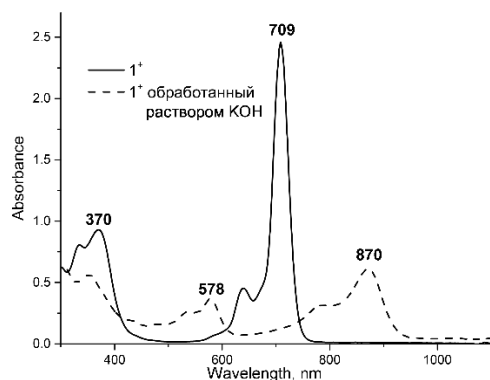


Рис.2. ЭСП растворов  $\text{PPc}^+$  и  $\text{PPc}(\text{OH})$  в  $\text{CHCl}_3$

спектроскопии, а также квантово-химических расчетов.

Важно отметить, что данная реакция является полностью обратимой. Так, обработка аддуктов кислотой приводила к восстановлению исходных катионных комплексов, что наблюдалось методами ЭСП и ЯМР.

[1] F.M. Kolomeychuk, E.A. Safonova et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, accepted (doi.org/10.1021/jacs.1c05831)

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70145).

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИФИЛЬНОГО СПИРООКСАЗИНА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Красносельская Е.Н.<sup>1</sup>, Вукайлович К.<sup>1</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</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, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Большинство катионов тяжелых металлов является токсичным для живых организмов. Некоторые из них входят в состав важных ферментов в организме и обеспечивают протекание клеточных процессов, однако их избыток приводит к отравлению тканей, а многие не требуются для поддержания жизнедеятельности и проявляют исключительно негативное воздействие. Хемосенсорные методы обнаружения катионов тяжелых металлов являются наиболее распространенными способами их детектирования. Особый интерес вызывают методы, основанные на изменении поглощения света, сопровождающемся вариацией цвета, поскольку такой метод относительно чувствителен, дает ответ в режиме реального времени, а сигнал легко обнаруживается либо глазом, либо широкодоступными спектрофотометрами. Спиропираны и их производные спирооксазины являются перспективными соединениями для разработки чувствительных элементов хемосенсоров, так как они могут вступать в реакции комплексообразования с ионами некоторых металлов, сопровождающиеся изменением физико-химических свойств этих фотохромов, а селективность по отношению к различным катионам можно регулировать введением заместителей в различные положения молекулы. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия дифильного 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4] оксазин]-9'-ола (SNO-16) с ионами различных металлов в ацетонитриле. Показано, что изучаемый фотохром селективно связывается с катионами алюминия, меди (II), железа (III) и ртути. Изучены кинетические характеристики реакций комплексообразования. Выявлено, что реакции взаимодействия SNO-16 с  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  подчиняются уравнению первого порядка с константами скорости от  $1,3 \times 10^{-2}$  до  $2,9 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , в то время как комплексообразование с  $\text{Cu}^{2+}$  протекает в 10 раз быстрее. Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности использования соединений данного класса для создания селективных и чувствительных сенсорных систем для определения ионов тяжелых и переходных металлов.

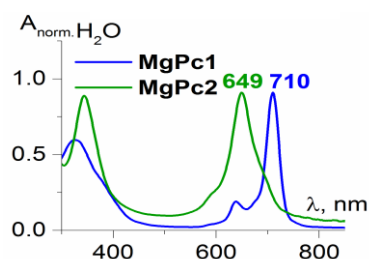
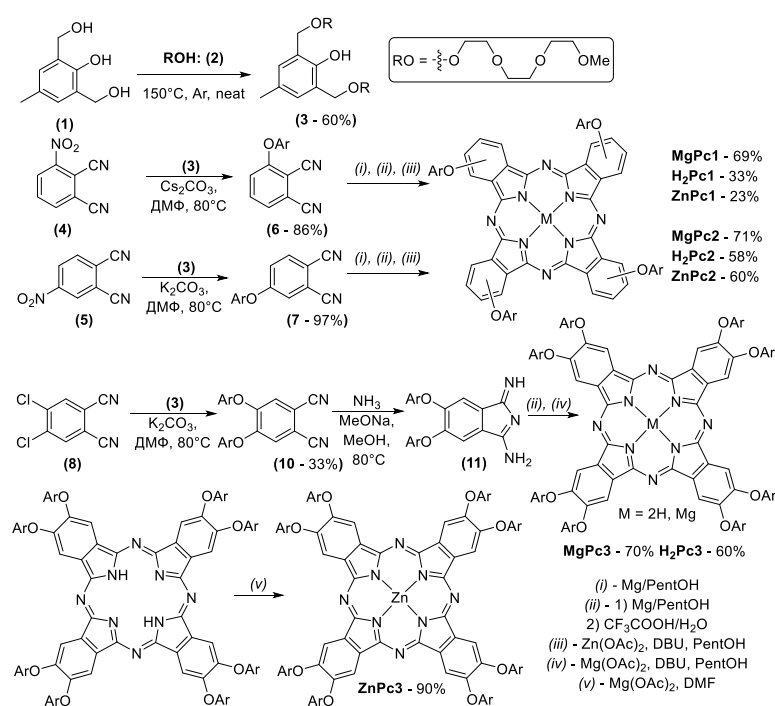
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС- (ГИДРОКСИМЕТИЛ)-*p*-КРЕЗОЛА<sup>1</sup>

А.П. Кройтор<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<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> *Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия; E-mail: andreykroytor96@gmail.com*

<sup>2</sup> Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия

Фталоцианины с объёмными гидрофильными группами являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии, в том числе и для борьбы с бактериальными инфекциями. В данной работе представлен новый класс фталоцианинов, для которых в качестве универсально синтетического предшественника был использован 2,6-бис-(гидроксиметил)-*n*-крезол **1**, спиртовые группы которого были заменены на фрагменты монометилового эфира триэтиленгликоля (**2**). На его основе была получена серия фталоцианинов **H<sub>2</sub>Pc1-3** и **MPc1-3**, M = Mg, Zn по представленной схеме.



| $\phi(^1\text{O}_2, \text{DMSO}), \%$ |    |    |    |
|---------------------------------------|----|----|----|
| Фталоцианин                           | 1  | 2  | 3  |
| <b>H<sub>2</sub>Pc</b>                | 17 | 19 | 23 |
| <b>MgPc</b>                           | 37 | 25 | 43 |
| <b>ZnPc</b>                           | 66 | 62 | 63 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| $\phi(^1\text{O}_2, \text{PBS}, \text{H}_2\text{O}), \%$ |    |
| <b>MgPc1</b>                                             | 8  |
| <b>ZnPc1</b>                                             | 12 |
| <b>H<sub>2</sub>Pc3</b>                                  | 3  |
| <b>MgPc3</b>                                             | 6  |
| <b>ZnPc3</b>                                             | 16 |

Показано, что все полученные комплексы растворимы в ДМСО и воде, однако в отличие от растворов в ДМСО, в мономерном состоянии в воде остаются только тетра- $\alpha$ -замещенные комплексы **MgPc1** и **ZnPc1**, а также окта-замещенные фталоцианины. Исследована способность комплексов к генерации синглетного кислорода в водном растворе натрий-фосфатного буфера.

*\*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №19-13-00410.*

# МОНОКАТИОННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИНА E<sub>6</sub> ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ: ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ОЦЕНКА ГИДРОФИЛЬНОСТИ, ЦИТО- И ФОТОЦИТОТОКСИЧНОСТИ ИХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ФОРМ <sup>1</sup>

Н.В. Кукушкина<sup>1</sup>, В.В. Макаров<sup>1</sup>, О.В. Шухто<sup>1</sup>, Ф.К. Моршнева<sup>1</sup>, Т.Е. Зорина<sup>2</sup>,  
В.П. Зорин<sup>2</sup>, Д.Б. Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ макрогетероциклов, 153000, Иваново, Российская Федерация  
Шереметевский пр-т, 7; E-mail: [berezin.isuct.ru](mailto:berezin.isuct.ru)

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет,  
Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4; E-mail: [vpzorin@mail.ru](mailto:vpzorin@mail.ru)

Антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) является многообещающей альтернативой для борьбы с лекарственно-устойчивыми патогенами. Особенности фотосенсибилизаторов (ФС) для АФДТ являются не только эффективная генерация активных форм кислорода, низкая токсичность и селективное накопление в клетках-мишенях в силу амфифильной природы пигмента, но и, что важно – наличие одной или более катионных групп в структуре ФС, обеспечивающих проницаемость клеточных мембран грамотрицательных патогенов и универсальность ФС для целей АФДТ [1].

В данной работе обсуждаются синтез и физико-химические, а также антимикробные свойства монокатионных производных хлорина e<sub>6</sub>. Полученные соединения обладают достаточно высокими коэффициентами экстинкции ( $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) и квантовыми выходами синглетного кислорода, что предопределяет эффективность их фотодинамического действия [2]. Согласно коэффициентам межфазного распределения ФС в системе «1-октанол – фосфатно-солевой буфер» катионные ФС обладают достаточно высокой гидрофильностью [2, 3], однако, при этом, в ходе взаимодействия с транспортными белками крови склонны образовывать комплексы со слабо полярными липопротеинами. Эффективность целевого действия ФС повышается при образовании ими наноразмерных молекулярных комплексов с мицеллярными ПАВ [4]. Нами изучена устойчивость комплексов ФС с Твин 80, размер частиц и локализация пигмента в мицелле ПАВ. Проведенные микробиологические исследования показали, что монокатионные ФС фотоинактивируют различные штаммы бактерий в присутствии добавок, повышающих проницаемость бактериальных клеточных мембран.

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

[2] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, E.A., et al., *Dyes Pigm.* **2018.** 149, 553-559.

[3] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, *J. Chem. Thermodyn.*, **2017.** 115, 302-306.

[4] D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krest'yaninov, et al. *J. Mol. Liq.* **2019.** 283, 532–536.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00398).

# ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОРФИРИНОВ И ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ФОРМ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ<sup>1</sup>

А.Е. Лихонина<sup>1,2</sup>, А.А. Рогожникова<sup>2</sup>, Д.Б. Березин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия, г. Иваново, Академическая ул., 1*

<sup>2</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт макрогетероциклических соединений  
Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7; E-mail: [berezin@isuct.ru](mailto:berezin@isuct.ru)*

Тетрапиррольные ароматические соединения – порфирины (H<sub>2</sub>P) и их аналоги пристально рассматриваются, либо уже применяются в качестве активных форм препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ) [1-4]. Степень фотодеструкции сенсibilизатора (ФС) в ходе терапевтической процедуры является одним из важных его показателей [2, 5, 6], обуславливающих эффективность ФДТ, способ выведения ФС из организма, его остаточную фототоксичность и т.д.

Поэтому нами изучена фотоустойчивость потенциальных фотосенсibilизаторов различных классов, среди которых порфирины, включая аза-, бензо- и додека-замещенные H<sub>2</sub>P, хлорины, а также N-замещенные, изомерные (порфицены, инверсионные) и сокращенные (корролы) порфириноиды. Степень фотодеструкции ФС к действию УФ- и видимого излучения оценивалась спектрофотометрическим методом в бензоле, N,N-диметилформамиде и уксусной кислоте, в среде которых пигменты находились либо в виде молекулярных или катионных форм, либо в форме H-связанных или ион-ионных ассоциатов [7].

Некоторые установленные закономерности изменения фотоустойчивости тетрапиррольных ФС в зависимости от строения молекул рассматриваются в докладе.

- [1] Handbook of Porphyrin Science / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. Singapore: World Scient. Publ., **2013**.
- [2] А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина, Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клиничко-лабораторные исследования. Москва: Ларго, **2020**. 108 с.
- [3] A.V. Kustov, T.V. Kustova, D.V. Belykh, et al. *Dyes Pigm.*, **2020**. 173, 107948.
- [4] C. Giancola, M. Caterino, F. D'Aria, et al. *Intern. J. Biol. Macromol.*, **2020**. 145, 244-251.
- [5] Д.Б. Березин, А.Е. Лихонина, *Журн. общей химии*, **2018**. 88, 1615-1658.
- [6] Д.Б. Березин, А.Е. Лихонина, И.Н. Серов и др., *Журн. общей химии*, **2017**. 87, 788-794.
- [7] Д.Б. Березин, А.Е. Лихонина, *Известия ВУЗов. Химия и химич. технол.* **2021**. (в печати).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00398).

# КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРЕОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ ХРОМОИОНОФОРОВ НА ОСНОВЕ BODIPY ДЛЯ МОДУЛИРОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ<sup>1</sup>

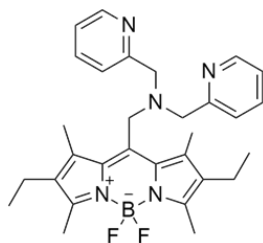
В.М. Матюшенкова<sup>1,2</sup>, А.В. Александрова<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, Ю.А. Волкова<sup>3</sup>,  
С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071; e-mail: pcss\_lab@mail.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Миусская пл. 9, 125047

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва,  
Ленинский проспект 47, 199991

BODIPY – класс красителей, получивший широкое распространение во многих областях науки и техники, благодаря своим фотофизическим свойствам. Целью данной работы является получение организованных функциональных наноструктур на основе BODIPY красителя, содержащего в качестве ионофорного фрагмента бис-[(пиридин-2-ил)метил]амин в *мезо*-положении (Yu001). В растворе данное соединение демонстрирует интенсивную флуоресценцию, как в свободном виде, так и в комплексе с ионом цинка. Однако, при исследовании поведения того же соединения в монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Блоджетт на твёрдых



Yu001

подложках, характерной флуоресценции обнаружено не было. По-видимому, тушение испускания происходит из-за образования ассоциатов красителя на границе раздела воздух/вода. Установлено, что добавление катиона  $Zn^{2+}$  в субфазу увеличивает квантовый выход флуоресценции соединения. При этом, флуоресцентные свойства сохраняются и при переносе монослоев на твердые

подложки. Это однозначно указывает на участие иона  $Zn^{2+}$  в предорганизации монослоя и в дальнейшем формировании его структуры. Для подтверждения гипотезы о том, что именно образованная структура слоя приводит к разгоранию флуоресценции, катион металла был удален из полученных на твёрдых подложках мономолекулярных плёнок с помощью  $Na_2$ ЭДТА. Результаты спектральных измерений показывают, что при удалении  $Zn^{2+}$  из плёнки интенсивность флуоресценции практически не падает, однако максимум испускания сдвигается гипсохромно в положение, характерное для свободного Yu001 в растворе. Из этого следует, что предварительное введение катиона металла в субфазу, на которой формируется монослой Ленгмюра, способствует такой упаковке молекул BODIPY, при которой наблюдается более интенсивный отклик на облучение по сравнению с откликом монослоя, не предорганизованного катионами в субфазе. Такой подход может быть использован для разработки флуоресцентных сенсоров на катионы металлов по принципу "выключено-включено".

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-73-20268)

# ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ<sup>1</sup>

Ф.К. Моршнева<sup>1,2</sup>, Н.Л. Смирнова<sup>2</sup>, Н.Л. Печникова<sup>1</sup>, А.В. Кустов<sup>1,2</sup>,  
Д.Б. Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский проспект, 7

<sup>2</sup>Объединенный физико-химический центр растворов, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Академическая улица, 1;

E-mail: [morshnevphilipp@gmail.com](mailto:morshnevphilipp@gmail.com)

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это хорошо известный и легко воспроизводимый метод устранения поверхностно расположенных опухолей и инфекций [1]. Три нетоксичных компонента - фотосенсибилизатор (ФС), видимый свет и молекулярный кислород - взятые вместе, инициируют каскад фотохимических реакций, ведущих к образованию высокореактивных форм кислорода, включая синглетный кислород (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>). ФДТ имеет несколько преимуществ, таких как простота, минимальные побочные эффекты, отсутствие резистентности, повторяемость и т. д. [2].

На эффективность ФС влияет характер гидрофильно-липофильного баланса, определяющий, в частности, сродство ФС к клеточной мембране и место его локализации в атипичной клетке. Введение полярных заместителей в молекулу ФС повышает его растворимость, однако, снижает сродство к липидным мембранам и уменьшает скорость накопления фотосенсибилизатора в клетках. Очевидно, что подобное поведение ФС связано с взаимодействием макроцикла и, особенно, его функциональных фрагментов с молекулами среды, состав которой в организме варьирует от водно-электролитного до псевдолипидного [3]. Таким образом, информация об особенностях поведения ФС в жидких системах, моделирующих взаимодействия сенсибилизаторов с их окружением в организме, важна для понимания, описания и оптимизации процессов, протекающих *in vivo* при проведении ФДТ.

Помимо гидрофильно-липофильного баланса, на эффективность ФС влияет их способность генерировать активные формы кислорода при облучении видимым светом. Для оценки данной характеристики нами были определены и обсуждаются в докладе квантовые выходы синглетного кислорода, полученные с помощью метода химических ловушек для ряда хлориновых ФС в 1-октаноле.

[1] О.И. Койфман, Т.А. Агеева, М.И. Базанов и др. *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений*. Москва: Ленанд, 2019. 848 с.

[2] А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина, *Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования*. Москва: Ларго, 2020. 108 с.

[3] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, *J. Chem. Thermodyn.*, **2017**. 115, 302-306.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00398).

# ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА КАТИОНЫ РТУТИ (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО 4-(АЦЕТИЛ)АМИНО-1,8-НАФТАЛИМИДА, СОДЕРЖАЩЕГО N-ФЕНИЛАЗАДИТИА-15-КРАУН-5-ЭФИРНЫЙ РЕЦЕПТОР<sup>1</sup>

А.С. Полякова<sup>1,2</sup>, П.А. Панченко<sup>1,2\*</sup>, Ю.В. Федоров<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Вавилова 28, Москва, Россия. E-mail: ania.poliakova@mail.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Миусская пл. 9, Москва, Россия

Флуоресцентные хемосенсоры на катионы тяжелых и переходных металлов в настоящее время привлекают значительный интерес ученых в области супрамолекулярной химии. Большой прогресс в данном направлении был достигнут благодаря созданию оптических хемосенсоров, молекулы которых содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом, 2) сигнальный фрагмент, меняющий свои спектральные характеристики при комплексообразовании. Часто в качестве сигнального элемента выступают производные 1,8-нафталимида, которые интенсивно поглощают и флуоресцируют в видимой области спектра, обладают высокой термо- и светостойкостью.

В результате работы был выполнен синтез соединения **1**, в котором в качестве флуорофора выступает остаток 4-(ацетил)амино-1,8-нафталимида, а рецептором служит фрагмент N-фенилазадитиа-15-краун-5-эфира (Рис.1).

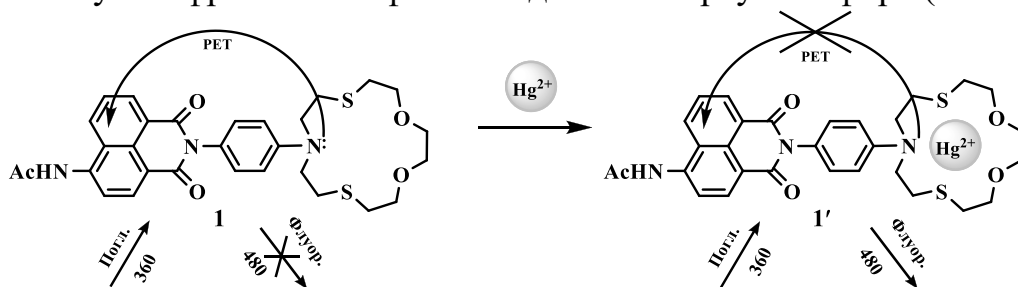


Рис.1

Было изучено комплексообразование полученного соединения **1** в водном ацетатном буферном растворе при pH 6.0 с катионами щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Результаты показали, что связывание катионов ртути сопровождается образованием комплекса состава металл – лиганд 1:1, в котором перенос электрона подавляется, что приводит к разгоранию флуоресценции. Также было определено значение константы устойчивости комплекса  $K$  ( $\lg K = 6.51 \pm 0.03$ ). Найденный предел обнаружения для  $\text{Hg}^{2+}$  (28 нмоль/л) оказался достаточно близок к ПДК ртути в питьевой воде.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-73-30036-П

# СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК БЕЗМЕТАЛЬНЫХ И МЕТАЛЛИРОВАННЫХ ХЛОРИНОВ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА<sup>1</sup>

Е.Д. Рычихина, Ю.И. Сачков, С.С. Иванова

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский проспект, 7; E-mail: [katyarychikhina@gmail.com](mailto:katyarychikhina@gmail.com)

Хлорофиллы – природные органические полупроводники, поэтому широкий интерес вызывает возможность использования их или их аналогов в качестве хромофоров при создании солнечных ячеек различной конструкции [1]. Введение тяжелого атома металла приводит к внутримолекулярному искажению макроцикла, и меняет способность молекулы образовывать упорядоченные структуры в пленке или кристалле.

В данной работе были получены пленки метилпиррофеофорбида *a*, H<sub>2</sub>MePyroPheo и In(III) комплекса метилпиррофеофорбида *a*, InCl-MePyroPheo (строение показано на Рис. 1) методами spin-coating и drop-casting [2]. Поверхность пленок, полученных первым методом более гладкая и однородная по сравнению с пленками, полученными вторым методом. По данным рентгенофазового анализа, в drop-cast пленках H<sub>2</sub>MePyroPheo появляется дальний порядок, в отличие от InCl-MePyroPheo, который образует аморфные пленки при обоих методах нанесения.

Пленки H<sub>2</sub>MePyroPheo обладают более высокой проводимостью и кратностью светового тока к темновому по сравнению с In(III) комплексом. Некоторые экспериментальные параметры приведены в таблице 1. Пленки, полученные методом drop-casting, обладают большими значениями кратности тока, которые составляют  $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}} = 5 \cdot 10^2$  для H<sub>2</sub>MePyroPheo,  $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}} = 2$  для InCl-MePyroPheo.

Таблица 1

| Параметры                                                 | H <sub>2</sub> MePyroPheo | InCl-MePyroPheo      |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| $\lambda_{\text{max}}^Q$ *<br>(нм)                        | 685                       | 675                  |
| $\sigma_{300}$ *<br>(Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> ) | $7,6 \cdot 10^{-12}$      | $1,1 \cdot 10^{-11}$ |
| $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ *<br>(10В)             | 37                        | 1,4                  |
| $\Phi_F$ **                                               | 0,29                      | 0,06                 |

$\lambda_{\text{max}}^Q$  – максимум поглощения Q-полосы,  $\sigma_{300}$  – проводимость при 300 К,  $\Phi_F$  – квантовый выход флуоресценции.

\* В пленке, полученной методом spin-coating из толуола

\*\* В растворе ДМФА,  $\lambda_{\text{ex}} = 600$  нм, относительно стандарта H<sub>2</sub>TRP

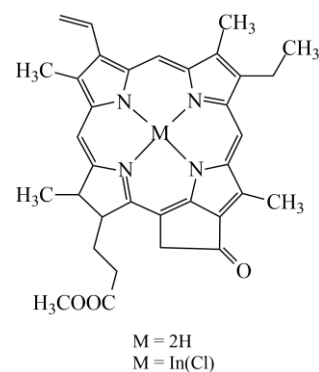


Рис. 1

[1] O.I. Koifman et al. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 15131-15152.

[2] A.I. Koptyaev et al. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 2021, **32**, 177791-17799.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №20-13-00285).

# ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ДНК И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[d]ТИАЗОЛО[3,2-а]ХИНОЛИН-10-ИЯ *IN VITRO*<sup>1</sup>

А.Э. Сайфутярова<sup>1</sup>, Ю.В. Федоров<sup>1</sup>, В.Б. Цветков<sup>2</sup>, Е.Н. Гулакова<sup>1</sup>, Н.С. Чмелюк<sup>3</sup>, М.А. Абакумов<sup>3</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>

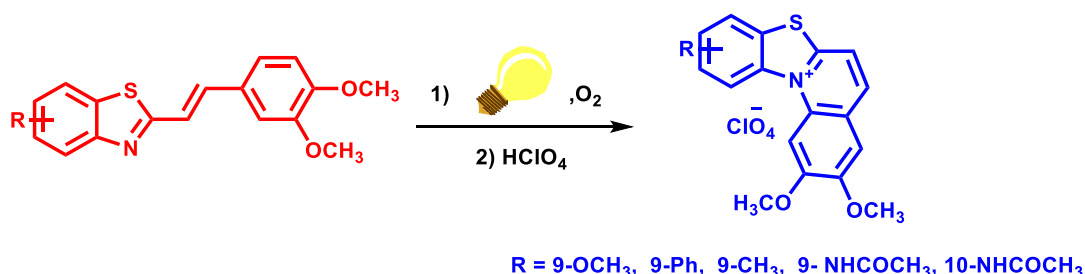
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, ул. Вавилова, 28, г. Москва, Россия; E-mail: [baykova.alina@gmail.com](mailto:baykova.alina@gmail.com)

<sup>2</sup>НЦМУ «Цифровой биодизайн и персонализированное здравоохранение», Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Россия, 119146, г. Москва, ул. Трубецкая, 8/2

<sup>3</sup>Лаборатория «Биомедицинские наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049 Москва, Ленинский проспект, 4

Производные бензотиазола имеют статус универсального гетероциклического каркаса из-за их фармакологического применения для воздействия на некоторые биологические ферменты, рецепторы, красители и визуализации клеток рака.

На основании ранее полученных результатов и в продолжение наших предыдущих исследований по разработке и синтезу новых интеркалирующих агентов мы сообщаем о разработке и синтезе новой серии производных бензо[d]тиазоло[3,2-а]хинолин-10-иума (рис. 1).



**Рис. 1** Реакция получения ряда производных бензо[d]тиазоло[3,2-а]хинолин-10-иума

Предлагаемые структуры являются перспективными интеркаляторами ДНК. Они имеют важные структурные особенности, а именно плоскую полиароматическую систему и катионные частицы, которые усиливают взаимодействие с отрицательно заряженной сахарофосфатным фрагментом ДНК.

Вариабельность заместителей в бензотиазолевом фрагменте позволила нам изучить их связывание с ДНК, противораковую активность в отношении четырех групп клеточных линий с помощью МТТ-анализа и провести молекулярно-динамические расчеты.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-43-04127).

# СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА

Селивантьев Ю.М.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Москва, 119071, Ленинский проспект, 34-1

Одним из актуальных направлений супрамолекулярной химии является разработка наноразмерных оптически-переключаемых систем на основе спиросоединений. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в создании миниатюрных оптоэлектронных, сенсорных, люминесцентных устройств. В то же время известно, что модификация фотоактивных молекул, обеспечивающая возможность закрепления спиропиранов на поверхности, зачастую приводит к потере или ослаблению fotocувствительности и смещению равновесия между открытой и закрытой формами. В связи с этим построение предсказательных моделей, адекватно описывающих целевые характеристики спиросоединений, является научно-значимой задачей. В настоящей работе представлены результаты квантово–химического моделирования структурных, энергетических и оптических характеристик 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] (SP1) в тетрахлорметане, ацетонитриле и ацетоне. Предсказание оптических свойств исследуемого соединения построено на основе двух принципиально разных расчётных моделей. Показано, что существующие общие эмпирические коррекционные формулы для органических красителей на уровне теории DFT дают удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных полос поглощения спиропиранов в мероцианиновой форме. Выявлено, что учет сольватационного эффекта растворителя моделью CPCM приводит к релевантному смещению максимума поглощения в длинноволновую или коротковолновую область спектра в зависимости от полярности растворителя. Исследовано влияние размера базисного набора на точность получаемых результатов. Предложена и исследована схема минимального конфигурационного пространства, достаточного для предсказания оптических свойств открытых мероцианиновых форм многоконfigurационным методом CASSCF/NEVPT2. Результаты расчетов положения основной полосы поглощения мероцианиновой формы спиропирана с помощью предложенной схемы хорошо согласуются с экспериментом и не требуют дополнительных эмпирических корректировок, что позволяет с высокой точностью предсказывать оптические характеристики целевых спиросоединений.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЗО-АЛКОКСИФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ<sup>1</sup>

С.Д. Усольцев<sup>1</sup>, О.А. Райтман<sup>2,3</sup>, Ю.С. Марфин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский проспект, 7; E-mail: [sergeyusoltsev@yahoo.com](mailto:sergeyusoltsev@yahoo.com)

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Москва, Ленинский проспект, 31к4

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

Бор-фторидные комплексы дипирринов обладают превосходными среди малых органических люминофоров спектральными и фотофизическими характеристиками. Для BODIPY характерны узкие полосы поглощения с высокой молярной экстинкцией и высокие значения квантового выхода люминесценции. Особенно их выделяют среди других классов люминофоров возможность тонкой настройки этих параметров и их чувствительность к слабым взаимодействиям с молекулярным окружением, в частности проявляющаяся в отклике квантового выхода люминесценции и времени жизни возбужденного состояния на макроскопические параметры системы (полярность, динамическая вязкость среды, температура, pH и т. д.) [1]

Для полученного производного BODIPY с протяженным алифатическим фрагментом исследованы фотофизические характеристики при варьировании концентрации и состава растворителя в смеси ацетонитрил-вода, провоцирующие агрегацию. Времяразрешенные флуоресцентные методики исследования позволили частично разделить вклады гомомолекулярных и гетеромолекулярных взаимодействий в процессе агрегации.

Исследование фотофизических свойств плавающих слоев позволило охватить более широкий диапазон возможных форм существования молекул. Контроль над вкладом гетеромолекулярных взаимодействий в организацию молекул позволил выделить влияние внешних организующих факторов на агрегацию. Параллели, проведенные между фотофизическими характеристиками, полученными при сжатии монослоя с полученными в растворах, позволили четко разделить обсужденные взаимодействия и таким образом расширить представления о супрамолекулярной химии бордипирринов.

[1] Solomonov A. V., Marfin Y. S., Rumyantsev E. V. Dyes Pigm. 2019, 162, 517-542.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (Проект № 20-33-90198), часть экспериментальных результатов получена с использованием технической базы Центра коллективного пользования ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С БИОМОЛЕКУЛАМИ<sup>1</sup>

М.А. Устимова<sup>1</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, ул. Вавилова д. 28. E-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Разработка новых красителей, способных проявлять интенсивное разгорание флуоресценции при связывании с биомолекулой, является одним из наиболее актуальных направлений медицинской химии. Благодаря своей способности взаимодействовать с ДНК стироловые красители являются перспективным классом для разработки флуоресцентных зондов. Особый интерес представляют бисстириловые красители, в которых возможно протекание флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET).

В данной работе были синтезированы различные по структуре гетеродимерные стироловые красители, в которых хромофоры были связаны между собой через гетероциклический фрагмент пропильным линкером (**1**), через гетероциклический и О-фенильный фрагмент бутильным (**2**) и содержащим триазольный фрагмент (**3**) линкерами (Схема 1). Благодаря наличию в структурах **1**, **2**, **3** двух различных хромофоров, в них реализуется резонансный перенос энергии (FRET), что увеличивает Стоксов сдвиг красителей.

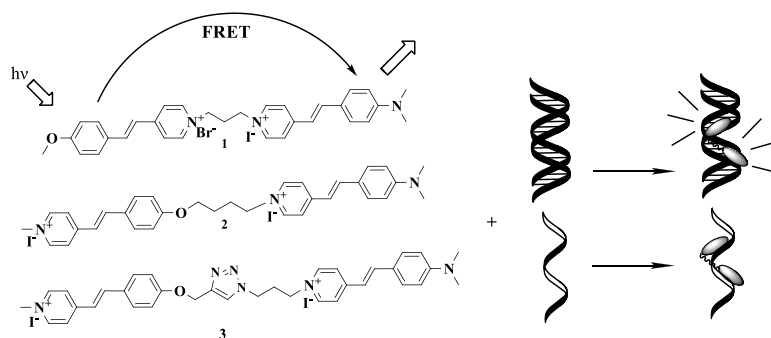


Схема 1

Методами оптической спектроскопии и спектроскопии кругового дихроизма было исследовано взаимодействие красителей **1**, **2**, **3** с дц-ДНК (тимуса теленка) и РНК (печени теленка). Для всех трех красителей было показано, что комплексообразование с дц-ДНК происходит путем залегания в малую бороздку, которое сопровождается bathochromным сдвигом спектра поглощения, увеличением интенсивности флуоресценции (до 150 раз) и появлением индуцированного сигнала в спектрах кругового дихроизма (КД). При взаимодействии лигандов **2**, **3** с РНК наблюдался менее интенсивный флуоресцентный отклик.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90307).

# ФОСФАЗЕНОВЫЕ СРЕДСТВА ДОСТАВКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ НУКЛЕОТИДНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

А.И. Чернышева<sup>1</sup>, Е.А. Карпова<sup>1</sup>, М.В. Горлов<sup>1</sup>, В.В. Киреев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
Москва, Миусская площадь, 9; E-mail: [anna950795@mail.ru](mailto:anna950795@mail.ru)

Прогнозируемый рост применения препаратов, обладающих инсектицидным эффектом, способствует поиску новых более безопасных и эффективных подходов в области защиты растений. Одним из таких перспективных подходов является использование в качестве инсектицидов специально подобранных нуклеотидных последовательностей – высокоселективных и безопасных препаратов [1]. Однако рассматриваемый подход требует создания двухкомпонентных составов, содержащих действующую нуклеотидную последовательность и носитель, способный эффективно связываться с олиго- и полинуклеотидами и увеличивать эффективность трансфекции инсектицида.

Фосфазеновые соединения являются перспективными средствами доставки указанных последовательностей [2]. Преимущества фосфазеновых носителей биологически активных веществ перед соединениями, применяющимися на сегодняшний день в рассматриваемом качестве, заключаются в возможности контроля свойств итоговых систем путём варьирования структур боковых фрагментов органофосфазенов [3], контроле молекулярно-массовых характеристик [3], возможности образования рН-нейтральных и нетоксичных продуктов разложения [4], способности к биоразложению [4], а также лёгкости дериватизации [3].

В данной работе представлены результаты синтеза образцов аминофосфазенов: олиго[бис(N,N-диметилэтилендиамино)фосфазена], олиго[(N,N-диметилэтилендиамино)(имидазолил)фосфазена] и олиго[(N,N-диметилэтилендиамино)(триазолил)фосфазена]. Полученные соединения были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии. На основе ди-N,N-диметилэтилендиаминозамещённого фосфазена и антисмысловых олигонуклеотидов, обладающих инсектицидным эффектом, были получены полиплексы. Образование указанных структур контролировали с помощью электрофореза.

[1] V.V. Oberemok, K.V. Laikova, Y.I. Gninenko, A.S. Zaitsev, P.M. Nyadar, T.A. Adeyemi. *J. Plant Prot. Res.* **2015**, 55 (3), 221-226.

[2] V.V. Oberemok, K.V. Laikova, N.V. Gal'chinsky, R.Z. Useinov, I.A. Novikov, Z.Z. Temirova, M.N. Shunskykh, A.M. Krasnodubets, A.I. Repetskaya, V.V. Dyadichev, I.I. Fomochkina, E.Y. Bessalova, T.P. Makalish, Y.I. Gninenko, A.V. Kubyshkin. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 1-10.

[3] M. Gleria, R. De Jaeger. *New Aspects in Phosphorus Chemistry* V. Springer, 2005.

[4] Y. Yang, Z. Xu, S. Chen, Y. Gao, W. Gu, L. Chen, Y. Pei, Y. Li. *Int. J. Pharm.* **2008**, 353, 277-282.

# СИНТЕЗ И РЕЦЕПТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИОЭФИРНЫХ ИОНОФОРОВ НА ТИАКАЛИКСАРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ В РАСТВОРЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА-ВОЗДУХ<sup>1</sup>

А. Муравьев<sup>1</sup>, А. Якупов<sup>2</sup>, Т. Герасимова<sup>1</sup>, С. Селектор<sup>3</sup>,  
С. Соловьева<sup>2</sup>, И. Антипин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, 420088, ул. Арбузова 8, Россия.

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, 420111, ул. Кремлевская, 18, Россия.

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр., д.31

В последние десятилетия большое внимание в создании ионофоров уделяется производным на каликсареновой платформе, известной своей доступностью и удобством модификации. Выбор данных макроциклов также обуславливается возможностью предорганизации нескольких связывающих центров вокруг определенного субстрата, обеспечивая, таким образом, макроциклический эффект. Так, каликскраун-эфиры избирательно связывают катионы щелочных металлов, а введение азот-содержащих рецепторных фрагментов на нижний обод макроцикла позволяет добиться селективности связывания переходных d-элементов.

В данной работе представлен синтез ионофоров **1**, **2**, **3** (Схема 1) в стереоизомерной форме конус и 1.3-альтернат, содержащей этиленсульфидные группы, а также оценена ее комплексообразующая способность (рис. 1).

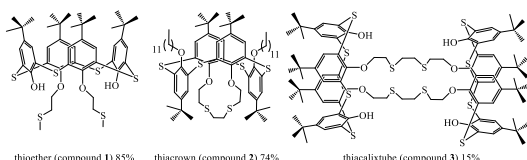


Схема 1

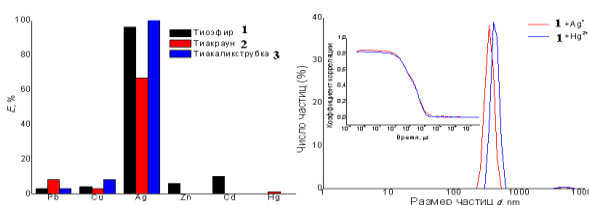


Рисунок 1

Пространственная структура полученных соединений была охарактеризована с помощью ЯМР-спектроскопии, а состав подтвержден методом масс-спектрометрии.

Для линейных тиоэфиров, тиакраун-эфиров и каликструбки наблюдалась селективная экстракция ионов серебра. Интересно отметить и образование агрегатов после экстракции ионов ртути линейным тиоэфиром. В линейном тиоэфире **1** связывание  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  также подтверждается гипсохромным сдвигом полосы при 303 нм и появлением полосы переноса заряда с центром при 330 нм соответственно. Несмотря на низкую гидрофильность лигандов **1** и **3**, на границе раздела воздух – вода образуются истинные монослои Ленгмюра, которые адсорбируют соли Hg из водной субфазы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-33-70204).

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ ЯМР, ЭПР И МАГНИТОМЕТРИИ<sup>1</sup>

А.А. Павлов<sup>1</sup>

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

Структура основного электронного терма комплексов переходных металлов лежит в основе их разнообразных практических применений (спиновые и молекулярные переключатели, мономолекулярные магниты, сдвигающие и релаксационные агенты в структурной биологии и МРТ). На сегодняшний день существует ряд магнитных методов (магнитометрия, спектроскопия ЭПР и ЯМР), позволяющих устанавливать различные параметры электронной структуры, такие как g-тензор, тензор расщепления в нулевом поле, параметры кристаллического поля лигандов и т. д. Однако все перечисленные методы являются косвенными, то есть не позволяют определить интересующий параметр напрямую, а только при помощи моделирования данных. В этой связи может возникнуть ошибка избыточной параметризации модели – ситуация, при которой экспериментальные данные могут быть смоделированы одинаково хорошо с использованием целого диапазона параметров электронной структуры [1]. В этом случае точное определение параметров невозможно, и для решения этой проблемы необходимо дополнить имеющиеся данные результатами других независимых экспериментальных методов.

В настоящем докладе будет обсуждаться электронная структура одного из гетероскорпионатных комплексов кобальта(II) [2]. Особое внимание будет уделено проблеме избыточной параметризации при использовании ограниченного количества данных физических методов. Также будет обсуждаться применение наиболее активно развивающихся спектроскопических методов: спектроскопия ЭПР в дальнем ИК-диапазоне и спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений.

1. Ishikawa N. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 5831.
2. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S. *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 10746.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совет по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МК-1301.2021.1.3).

# ТЕРАНОСТИКИ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БАКТЕРИОХЛОРИНА<sup>1</sup> И 1,8-НАФТАЛИМИДА

М.А. Павлова<sup>1</sup>, П.А. Панченко<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>,  
Д.А. Притьмов<sup>2</sup>, А.Ф. Миронов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: [pavlova\\_m@ineos.ac.ru](mailto:pavlova_m@ineos.ac.ru)

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, пр.  
Вернадского, 86

Тераностика – это современный подход к лечению онкологических заболеваний, основанный на применении препаратов, которые способны выполнять в организме как функцию терапии, так и диагностики. Данная работа посвящена синтезу и изучению фотофизических и биологических свойств тераностиков, представляющих собой конъюгаты фотосенсибилизатора бактериохлорина и флуорофора на основе 1,8-нафталимида (рис.1), избирательное возбуждение каждого из компонентов конъюгата должно обеспечивать переключение между режимами диагностики и терапии.

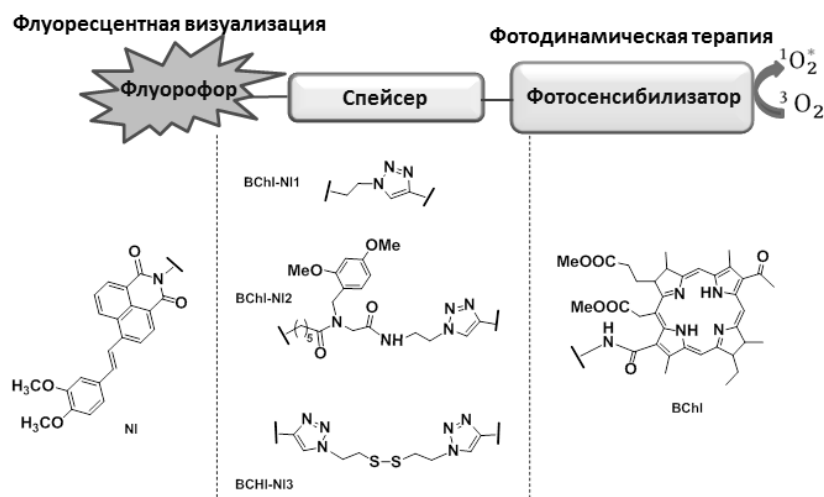


Рис.1. Схема тераностика и структуры полученных соединений.

Дизайн молекулы конъюгатов был направлен на минимизацию процесса фотоиндуцированного переноса энергии от нафталимидного фрагмента к фотосенсибилизатору, так как этот процесс приводит к тушению эмиссии флуорофора. В ходе работы были получены конъюгаты **BChl-NI1-3** (рис.1) с тремя типами спейсеров, разделяющих хромофоры: с коротким линкером из двух метиленовых групп и триазольного фрагмента, с пептидным линкером и со спейсером, содержащим дисульфидную связь, расщепляющуюся внутри клеток. Флуоресцентные свойства полученных соединений исследовали в растворе и на культуре клеток, фотодинамическую активность конъюгатов оценивали *in vitro* и *in vivo* и сравнивали с характеристиками исходного фотосенсибилизатора.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-4878.2021.1.3.

# КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОИНДОЛИНОНАФТОКСАЗИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.

Вукайлович К.<sup>1</sup>, Райтман Е.В.<sup>1</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</sup>

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

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

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

Тяжелые металлы токсичны для биологических систем из-за их способности дезактивировать ферменты вследствие генерации активных форм кислорода, приводящей к окислительному повреждению биомолекул. Допустимые концентрации таких металлов в окружающей среде и пищевых продуктах подлежат регулированию на федеральном уровне. В настоящее время широко распространенные методы обнаружения катионов металлов основаны на изменении колориметрического отклика или флуоресцентных свойств растворов органических соединений в результате комплексообразования. Одним из перспективных классов органических красителей, являются спиронафтоксазины, способные при взаимодействии с катионами некоторых металлов, изменять свои оптические свойства. В настоящей работе исследованы комплексообразующие свойства дифильного 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4] оксазин]-9'-ола (SNO-16) в органических растворителях (Рис.1).

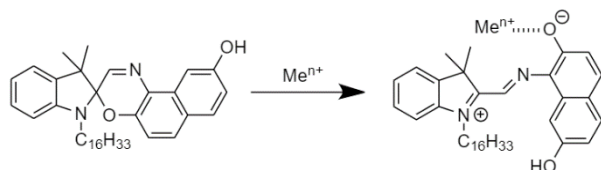


Рис.1 Реакция комплексообразования SNO-16 с катионами металлов.

Показано, что SNO-16 эффективно связывается с  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в ацетонитриле, что приводит к возникновению и росту полосы поглощения характерной для мероцианиновой формы этого соединения. Продемонстри-

рована высокая селективность этих реакций в присутствии мешающих ионов. Исследование чувствительности дифильного фотохрома по отношению к катионам металлов показало, что  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  образуют с изучаемым соединением комплексы состава 1:1, ионы ртути - комплексы состава 1,5:1, а  $\text{Cu}^{2+}$  - комплексы состава 2:1. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования данного класса соединений в качестве чувствительных элементов датчиков для определения катионов тяжелых и переходных металлов.

# НОВЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНАТА ФОСФОРА (V)<sup>1</sup>

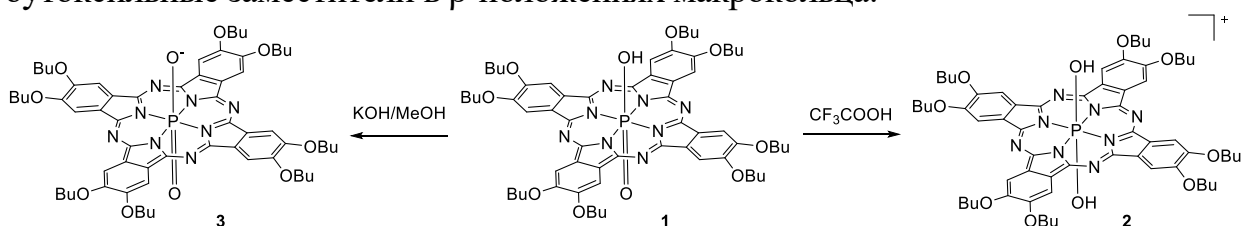
Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Коломейчук Ф.М.<sup>1,2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Москва, Россия, e-mail: [safevgal@mail.ru](mailto:safevgal@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва, Россия

Актуальным направлением в химии фталоцианинов является создание оптических сенсорных систем, в особенности, основанных на изменении флуоресценции под воздействием внешних факторов.

В данной работе был получен оксо-гидрокси фталоцианинат P(V), содержащий бутоксильные заместители в β-положениях макрокольца.



Было показано, что изменение кислотности среды приводит к переходу комплекса в различные состояния за счет протонирования и депротонирования аксиальных лигандов. Данный процесс сопровождается значительным изменением как ЭСП, так и спектра флуоресценции. Так, раствор нейтрального оксо-гидрокси комплекса **1** в  $\text{CHCl}_3$  обладает достаточно интенсивной флуоресценцией с максимумом полосы при 687 нм (Рис. 1). Добавление к нему кислоты приводит к образованию дигидрокси-замещенного комплекса и значительному bathochromному сдвигу полосы эмиссии в ближнюю ИК область (725 нм). Добавление же щелочи к исходному раствору, наоборот приводит к гипсохромному сдвигу до 664 нм, при этом наблюдается значительное уменьшение интенсивности флуоресценции. Таким образом в данной работе был разработан флуоресцентный переключатель на основе фталоцианината фосфора (V), который в дальнейшем может быть использован для создания pH-чувствительных флуоресцентных сенсоров.

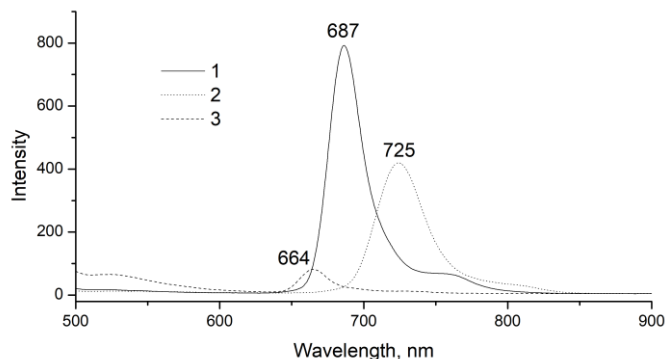


Рис.1 Спектры флуоресценции растворов комплексов **1**, **2** и **3** в  $\text{CHCl}_3$

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70145).

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОРА(V) С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ<sup>1</sup>

А.А. Синельщикова<sup>1</sup>, Ф.М. Коломейчук<sup>1,2</sup>, Е.А. Сафонова<sup>2</sup>, М.А. Половкова<sup>1</sup>,  
А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, П.В. Дороватовский<sup>3</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, д.31, корп. 4; E-mail: [asinelschikova@gmail.com](mailto:asinelschikova@gmail.com)

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

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Фталоцианинаты и порфирилаты фосфора(V) проявляют уникальные фотофизические свойства<sup>1,2</sup>, однако изучены они достаточно мало. Фосфор является самым маленьким атомом, который способен занимать полость тетрапиррольного макрогетероцикла, что зачастую приводит к неплоскому строению таких комплексов. Искажение макрогетероцикла может существенно влиять на такие свойства как растворимость, потенциалы окисления-восстановления и степень ароматичности макроцикла.

В данной работе получены монокристаллы электрон-дефицитного катионного комплекса  $[\text{PcP}(\text{OMe})_2]^+\text{Cl}^-$  и с использованием синхротронного излучения расшифрована его кристаллическая структура. Кольцо макроцикла незамещенного фталоцианината фосфора(V) является практически плоским (Рис.1). Нами проанализированы известные кристаллические структуры других тетрапиррольных комплексов фосфора(V) и оценена степень искажения их макрогетероциклов. Показано, что для большинства известных тетрапиррольных комплексов фосфора(V) характерно существенное отклонение макрогетероцикла от плоского строения. Для лучшего понимания влияния заместителей и искажения макроцикла на степень ароматичности комплексов фосфора (V) проведен расчет коэффициентов НОМА, которые объективно показывают происходит ли в структуре усреднение всех связей и образование ароматичного цикла или двойные и одинарные связи чередуются.

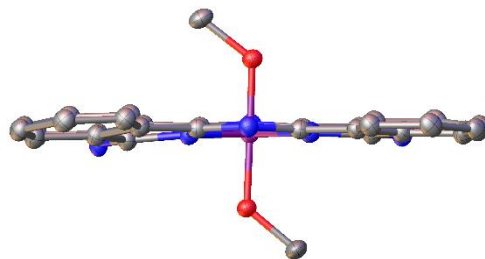


Рис.1. РСА  $[\text{PcP}(\text{OMe})_2]^+$ . Вид сбоку на плоский макроцикл фталоцианината фосфора(V).

[1] F.M. Kolomeychuk et al. *JACS* **2021** doi.org/10.1021/jacs.1c05831

[2] I. N. Meshkov et al. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (71), 9918–9921

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-70145).

# САМОСБОРКА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ<sup>1</sup>

Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ  
КазНЦ РАН, Казань, РФ, ул. Арбузова, 8.*

<sup>2</sup>*Казанский федеральный университет, Казань, Россия, ул. Кремлевская, 18*  
(Тиа)каликс[4]арены, содержащие свободные фенольные гидроксильные группы, образующие циклическую водородную связь, стабилизирующую стереоизомерную форму *конус*, или, благодаря широким возможностям функционализации, замещенные по нижнему ободу способными к образованию комплексов группами в конфигурациях *конус* или *1,3-альтернат*, являются перспективными полидентантными лигандами для образования кластерных металлокомплексов и/или металл-органических структур с потенциальными функциональными свойствами (люминесценция, магнетизм, катализ) [1-5].

В докладе обсуждаются координационные полимеры, закономерности их формирования, кластеры, клетки, образующиеся при взаимодействии производных (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерных формах *конус*, *1,3-альтернат* с катионами d и f металлов и их свойства [2-8].

- [1] S.M. Taylor, G. Karotsis, R.D. McIntosh, S. Kennedy, S.J. Teat, C.M. Beavers, W. Wernsdorfer, S.Piligkos, S.J.Dalgarno and E.K. Brechin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 7521 – 7530.
- [2] Y. Bi, S. Du W. and Liao, *CoordChemRev*, **2014**, 276, 61-72.
- [3] S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, S.E. Solov'eva, N.A. Sanina, D.V.Korchagin, G.V. Shilov, F.B. Mushenok, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko, A.N. Utenyshev and K.V. Bozhenko, *J. Mol. Struct.*, **2015**, 1081, 217- 223.
- [4] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. and Ferlay S., *CoordChemRev*, **2017**, 352, 151-186.
- [5] S.M.Aldoshin, I.S.Antipin, M.V.Kniazeva, D.V.Korchagin, R.B.Morgunov, A.S.Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov and S.E. Solovieva, *Isr. J. Chem.* **2020**, 60, 600-606.
- [6] M.V.Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin and S. Ferlay, *Crystals*, **2020**, 10, 364.
- [7] M.V.Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, S.E. Solovieva, I.S. Antipin and S. Ferlay, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 7693-7703.
- [8] A.S. Ovsyannikov, I.V. Khariushin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, H. Komiya, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J.J. Zakrzewski, S. Chorazy, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini and S. Ferlay, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755–11765.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-20035

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*f*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ<sup>1</sup>

С.Д. Токарев, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова

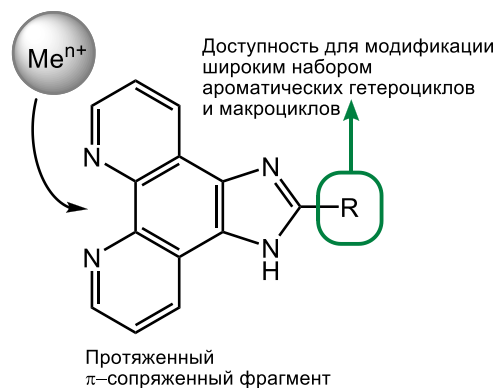
*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

*E-mail: [tokarev@ineos.ac.ru](mailto:tokarev@ineos.ac.ru)*

В последние три десятилетия чрезвычайно актуальными являются исследования органических соединений в приложении к задачам электроники, оптики и сенсорного определения различных веществ. На основе органических соединений возможно создание сверхтонких и сверхлегких устройств на гибких и прозрачных подложках, а развитие методологии лабораторного и промышленного органического синтеза приводит к удешевлению производства органических материалов. Необходимо выделить ключевые свойства органических соединений для задач электроники и оптики: подвижность электронов на уровне полупроводников, донорно-акцепторный характер структуры, интенсивное поглощение в видимой области, электрохимическая активность в доступной области потенциалов. Возможность координировать катионы металлов расширяет возможный набор свойств будущего материала.

Обозначенным требованиям удовлетворяют производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов. Структурные и синтетические особенности данного класса соединений делают его удобной платформой для получения веществ с необходимыми электрохимическими и оптическими свойствами, кроме того фрагмент 1,10-фенантролина способен прочно связывать катионы переходных и тяжелых металлов, что открывает широкие возможности настройки физико-химических свойств данного класса соединений.

В данной работе синтезирована серия производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, изучены их физико-химические характеристики, комплексообразование с катионами различных переходных металлов, а также способность сенсibilизации органических полупроводников. Для комплексов в зависимости от катиона металла изучены внутри- или межмолекулярные процессы переноса заряда, способность к фотосенсibilизации полупроводников, а также образование гетеробиметаллических комплексов для лигандов, содержащих фрагменты краун-эфиров.



<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30036-П).



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



# СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ТРИС-ТИАЗОЛОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФТАЛОЦИАНИНАТАМИ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ<sup>1</sup>

С.А. Белова<sup>1,2</sup>, Д.М. Филатов<sup>3</sup>, С.В. Дудкин<sup>1</sup>, А.С. Белов<sup>1,2</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,2</sup>

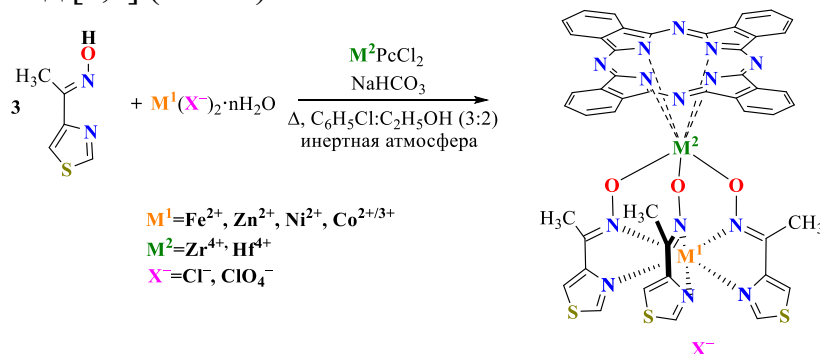
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: [savkinasveta91@mail.ru](mailto:savkinasveta91@mail.ru)

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

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д. 1

Комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла обладают свойствами, которые позволяют рассматривать их в качестве перспективных магнитных материалов [1]. Ранее были получены псевдомакробизицические трис-пиридин-, -пиразол- и -имидазолосиматы железа, никеля и кобальта(II) [2], образованные сшивкой борсодержащими кислотами Льюиса и фталоцианинатами *d* и *f*-элементов, и показано, что комплексы кобальта(II) этого типа проявляют свойства мономолекулярных магнитов.

Трис-тиазолоксиматы 3d-металлов, сшитые фталоцианинатами циркония и гафния как кислотами Льюиса, были получены, используя разработанный прямой темплатный метод [3,4] (Схема).



Состав и строение полученных гибридных комплексов были установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультитядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии.

[1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Из-во "Граница". **2018**, 540 с.

[2] A.A. Pavlov, S.A. Savkina et al. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6943-6951

[3] S.V. Dudkin, S.A. Savkina et al. *Macroheterocycles*. **2018**, 11, 418-420

[4] S.A. Savkina, S.V. Dudkin et al. *Macroheterocycles*. **2019**, 12, 193-197

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00357).

# СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВЫХ КАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ<sup>1</sup>

Д.А. Бунин<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<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>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия; E-mail: bunin\_dm@mail.ru

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

По прогнозам ВОЗ проблема устойчивости к антибиотикам станет главной причиной смертности к 2050 году при использовании существующих стратегий борьбы с патогенными микроорганизмами только с помощью антибиотикотерапии.

Поэтому, большое внимание исследователей и клиницистов привлекает антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ): в силу её неспецифичного действия у бактерий не формируется резистентность к этому виду терапии. Терапевтический эффект АФДТ обеспечивается за счет опосредованной фотосенсибилизатором генерации активных форм кислорода (<sup>1</sup>O<sub>2</sub> и радикалов <sup>•</sup>OH, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>). Фотосенсибилизаторы на основе катионных фталоцианинов имеют наибольший потенциал для АФДТ по ряду причин [1].

В настоящей работе с использованием реакции восстановительного аминирования синтезированы новые тетра- и окта-замещенные катионные фталоцианины (Рис. 1). Обнаружены высокие квантовые выходы генерации синглетного кислорода для полученных комплексов в DMSO (Табл.) и умеренная растворимость в воде. Согласно данным ЭСП, комплекс 3 менее других агрегирован в водном растворе.

| № | $n \times$ | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                     | X  | M              | Φ ( <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ),<br>DMSO,<br>675 нм |
|---|------------|----------------|------------------------------------|----|----------------|-------------------------------------------------------|
| 1 | 8          | H              | Me                                 | I  | H <sub>2</sub> | 0.30                                                  |
| 2 | 8          | H              | Me                                 | I  | Mg             | 0.32                                                  |
| 3 | 4α         | H              | Me                                 | I  | Zn             | 0.46                                                  |
| 4 | 4β         | H              | Me                                 | I  | Zn             | 0.55                                                  |
| 5 | 8          | Me             | Me                                 | I  | Zn             | 0.80                                                  |
| 6 | 8          | H              | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH | Cl | Zn             | 0.90                                                  |
| 7 | 8          | H              | Me                                 | I  | Zn             | 0.95                                                  |

Рис. 1. Новые тетра- и окта-замещенные фталоцианины

Применение данной синтетической стратегии позволит получать катионные фталоцианины-фотосенсибилизаторы с варьируемыми фотофизическими свойствами и гидрофильно-липофильным балансом.

[1] Kollar J. et al. // *J Med Chem*, 2020, №63(14), p. 7616–7632.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда (грант №19-13-00410).

# LOW-SYMMETRY PHTHALOCYANINES BEARING CARBOXY-GROUPS: SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND QUANTUM-CHEMICAL CHARACTERIZATION<sup>1</sup>

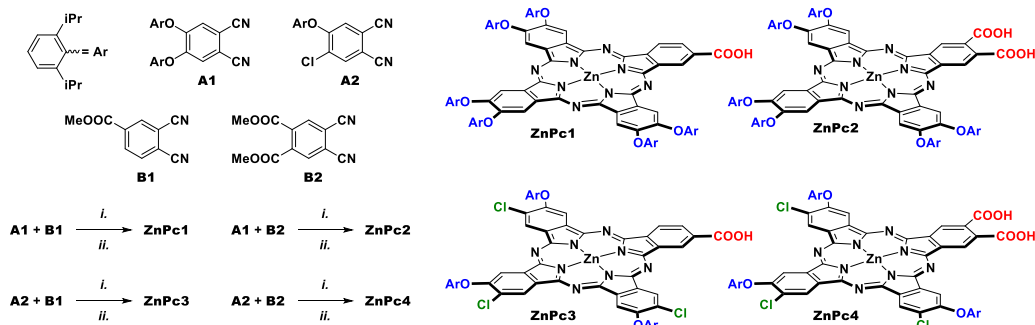
D.A. Bunin<sup>1</sup>, N. Ndebele<sup>2</sup>, A.G. Martynov<sup>1</sup>, J. Mack<sup>1</sup>,  
Y.G. Gorbunova<sup>1,3</sup>, T. Nyokong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia; E-mail: [bunin\\_dm@mail.ru](mailto:bunin_dm@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Institute for Nanotechnology Innovation, Department of Chemistry, Rhodes University, Makhanda South Africa*

<sup>3</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

Synthesis of low-symmetry phthalocyanines with anchor groups is an important task since they can be used as components of functional photoactive materials including dye-sensitized solar cells. Thus, here we report the synthesis and characterization of A<sub>3</sub>B-type phthalocyanines **ZnPc1-4** bearing bulky 2,6-diisopropylphenoxy-groups or chlorine atoms on isoindoline units “A” and either one or two carboxylic anchors on isoindoline unit “B”.



## Synthesis of zinc phthalocyanines **ZnPc1-4**:

i. – Zn(OAc)<sub>2</sub>, DBU, *n*-pentanol; ii. – NaOH, H<sub>2</sub>O, THF, MeOH.

Complexes were synthesized by cross-condensation of corresponding phthalonitriles, isolated by column chromatography and characterized by UV-vis, MALDI-TOF mass-spectrometry and NMR. Studies of photostability of complexes revealed that introduction of electron-withdrawing substituents – chlorine atoms resulted in decrease of photobleaching rates of complexes in solution.

A comparison of molecular modeling with the conventional TD-DFT approach and its simplified sTD-DFT approximation provides further evidence that the latter method accurately reproduces the key trends in the spectral properties. This demonstrates that it is a valuable tool for guiding the rational design of new low-symmetry phthalocyanines for practical applications.

<sup>1</sup> Work was supported by Russian Foundation for Basic Research (№ 19-53-60001).

# ИОН НИОБИЯ(V) КАК СШИВАЮЩИЙ АГЕНТ – КИСЛОТА ЛЬЮИСА, В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ ТРИС-НИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ АПИКАЛЬНЫМИ СШИВАЮЩИМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

С.В. Дудкин<sup>1</sup>, А.Н. Кузнецова<sup>2</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

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

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

Трёхмерные макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла (клатрохелаты) и их псевдомacroбициклические аналоги обладают уникальными (фото)химическими, спектральными и физическими свойствами [1]. Гибридный биядерный комплекс железа(II) с неэквивалентными апикальными сшивающими группами (3) был получен с высоким выходом по схеме 1 переметаллированием его триэтилсурьмасодержащего макробициклического предшественника (2) под действием фталоцианината ниобия(V) (1); ион  $\text{Nb}^{5+}$  был впервые использован в качестве сшивающей вершины, образованной апикальным фрагментом  $\text{N}_4\text{NbO}_3$ .

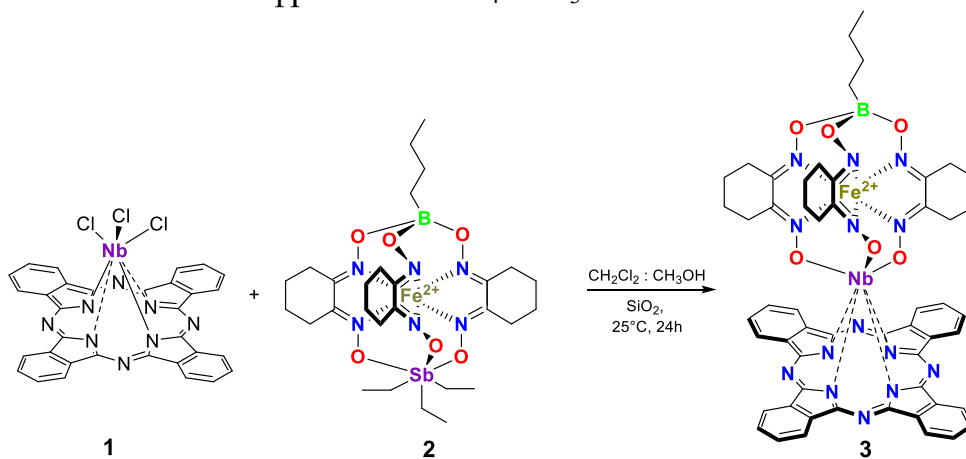


Схема 1

Состав и строение полученного макрополициклического трис-ниоксимата железа(II) (3) было установлено с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ИК- и мультіядерной ЯМР-спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии.

[1] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00357).

# КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ pH СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОХИНОКСАЛИНОВ<sup>1</sup>

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2,3</sup>

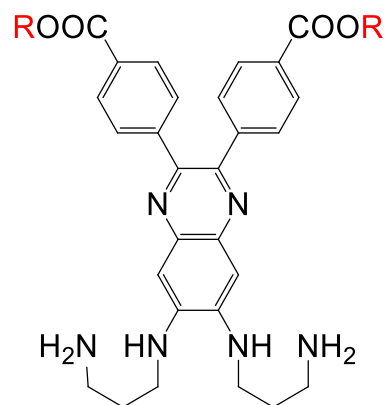
<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail: dr.evermakova@phyche.ac.ru

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

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

Благодаря способности изменять оптические свойства при протонировании гетероциклических атомов азота, хиноксалины широко используются в качестве колориметрических и флуоресцентных pH сенсоров. Однако, большинство производных хиноксалинов нерастворимы в воде, что ограничивает возможность их использования. В связи с этим, важной задачей является разработка pH сенсоров на основе хиноксалинов, способных эффективно функционировать именно в водной среде.

В данной работе для решения этой задачи впервые синтезированы аминохиноксалины QOMe и QOC8. На основе водорастворимого аминохиноксалина QOMe, включенного в полимерную матрицу, созданы простые и дешевые полимерные пленки и бумажные тест-полоски для определения pH в водных средах. Модификация молекулы путем введения длинных алкильных цепей ( $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ) позволяет получить нерастворимый в воде дифильный аминохиноксалин QOC8, способный формировать стабильные монослои Ленгмюра на поверхности раздела воздух/вода. Для создания колориметрических и флуоресцентных твердотельных тонкопленочных pH сенсоров монослои QOC8 переносили на гидрофильные и гидрофобные подложки методом Ленгмюра-Блоджетт/Ленгмюра-Шефера. Цвет всех сенсорных систем на основе аминохиноксалинов, представленных в данной работе, изменяется в диапазоне pH от 5.0 до 1.0, что позволяет определять pH в кислой среде невооруженным глазом.



QOMe R = Me

QOC8 R =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70003.

# СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКТАФОСФОНАТЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА<sup>1</sup>

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2,3</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>

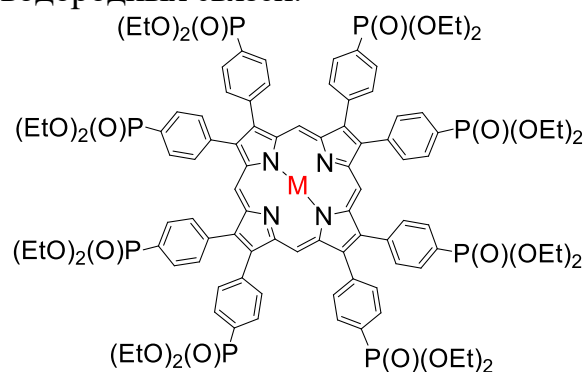
<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; E-mail: dr.evermakova@phychе.ac.ru

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

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

Способность порфиринов и их металлокомплексов формировать супрамолекулярные ансамбли с различной структурой позволяет использовать эти соединения для создания новых полифункциональных материалов, имеющих огромный потенциал для использования во многих областях химической науки. Особый интерес представляют порфирины, функционализированные периферийными фосфонат-содержащими заместителями в связи с их склонностью к образованию прочных координационных и водородных связей.

В данной работе исследованы свойства нового порфирина, функционализированного восемью 4-диэтоксифосфорилзамещенными фенильными группами в  $\beta$ -положениях тетрапиррольного макроцикла, и его комплексов с такими металлами, как Zn(II), Cu(II) и Ni(II) в монослоях Ленгмюра на поверхности раздела воздух/вода.



M = 2H, Zn, Cu, Ni

Проведен анализ термодинамических и оптических характеристик монослоев порфирина и его металлокомплексов на поверхности деионизированной воды. Форма изотерм сжатия указывает на наличие ориентационных переходов, которым отвечают смещения полос в *in situ* спектрах поглощения, за счет образования супрамолекулярных ансамблей различной структуры как в зависимости от состава металлоцентра, так и индуцируемое латеральным сжатием. Методом микроскопии Брюстера с *in situ* визуализацией высокого разрешения установлено формирование доменов, которые при повышении двумерного давления образуют протяженные наноразмерные структуры с различной морфологией в зависимости от металлоцентра.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-73-00020.

# РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНОСТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ SNAP МЕТОК<sup>1</sup>

А.С. Ефимова<sup>1</sup>, М.А. Устимова<sup>2</sup>, О.А. Фёдорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9;  
E-mail: annkramskaya@gmail.com

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, 28

Технология SNAP-tag – перспективный метод флуоресцентной визуализации в исследовании динамики и функций белка *in vivo* и *in vitro*. Среди преимуществ данного метода выделяют неинвазивность а также возможность вариации структуры и свойств зондов.

В основе метода лежит процесс связывания интересующего белка с субстратом SNAP, представляющим собой продукт конъюгации производного бензилгуанина и флуоресцентного зонда (Рис.1). Для дальнейшего использования зонда при мечении *in vivo*, вводимый краситель должен быть нетоксичен для клеток, флуоресцировать в красной области спектра, обладать максимальной специфичностью.

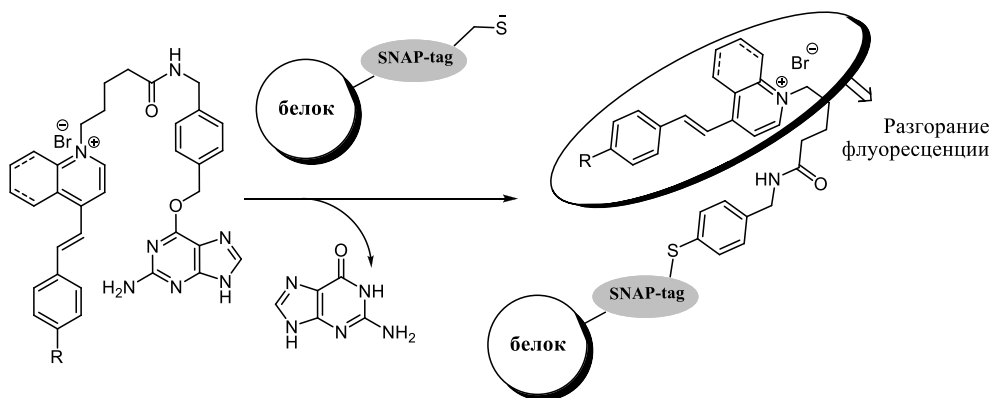


Рис.1 Связывание флуоресцентного зонда со SNAP-tag

В представленной работе получен и охарактеризован ряд моностириловых красителей и изучены их фото-физические свойства. Оптические характеристики красителей также были исследованы в растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА), где все красители продемонстрировали интенсивное разгорание флуоресценции.

Результаты оптических исследований позволили выбрать моностирилы с наиболее подходящими свойствами для конъюгации с O<sub>6</sub>- [4-(аминометил)бензил]гуанином. Новые флуоресцентные реагенты для SNAP-меток синтезированы путем связывания фрагмента красителя и бензилгуанина через алифатический спейсер.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-20158).

# САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОТЕОМА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА СУПРАСТРУКТУР ХРОМАТИНА В ПРОЦЕССЕ УСТОЙЧИВОСТИ К СТРЕСС ФАКТОРАМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ<sup>1</sup>

Э.А. Иванова

Уфимский институт биологии Российской академии наук, УФИЦ УИБ РАН,  
г. Уфа, 450054 пр. Октября 69, [fiona.belobor@mail.ru](mailto:fiona.belobor@mail.ru)

В настоящее время биология развития вплотную подходит к плодотворному использованию возможностей, которые открывает междисциплинарная наука - супрамолекулярная химия (нековалентных взаимодействий) [Лен, 1998].

Цель работы экспериментально представить тотальную хроматиновую матрицу (ТХМ) в виде отдельных **супра**структур, из которых на поверхности раздела, методом ионной хроматографии, выделены линкерные – НI, коровые- (Н2А+Н2В) (Н3+Н4) гистоны, а также и негистоновые белки (Нгб).

Показан алгоритм динамики протеомных **супер**молекулярных ансамблей на поверхности раздела **супра**молекулярных структур (Нп-нуклеоплазма, Хр-I непрочный-, Хр-II - прочносвязанный с ядерным матриксом (ЯМ) и ЯМ) тотальной хроматиновой матрицы, на которой выявлена позиционирующая роль коровых гистонов (Н3+Н4)" у озимого фенотипа пшеницы, в зоне гомеоморфизма (по топологической терминологии [Том, 2002]) корневой системы в период инициации пространственно-временной интегративной стабилизации физиолого-генетической стрессоустойчивости биологии развития организма.

Следует отметить, что это период, когда в процесс активно включается **супра**молекулярная энергетика митохондриального генома и его протеомных **супер**молекулярных ансамблей.

1. Лен Ж.М. *Супрамолекулярная химия*. Новосибирск, «Наука», 1998, 334с.
2. Том Р. *Структурная устойчивость и морфогенез*. -М.: Логос, 2002, С.117.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 075-00326-19-00 по теме № НИОКТР АААА-А18-118022190104-7  
В работе использована приборная база Центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛЕНОК ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb С БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ<sup>1</sup>

Е.А. Борулева<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1</sup>, И.А. Наговицын<sup>1,2</sup>, Г.К. Чудинова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской академии наук

Оксид цинка (ZnO) является универсальным оксидным полупроводником и обладает уникальными свойствами, такими как широкая прямая запрещенная зона (3.37 эВ), относительно высокая энергия связи экситона (60 эВ при комнатной температуре), а также флуоресцирует в ультрафиолетовой (УФ) области, что делает его перспективным материалом для использования в оптоэлектронике и биосенсорике.

Трехвалентный тербий (Tb<sup>3+</sup>) – один наиболее исследуемых ионов РЗЭ в последнее десятилетие. Он имеет узкие эмиссионные линии в УФ- и видимой областях спектра при 384, 416 и 438 нм из-за переходов <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6,5,4) и при 493, 543, 584, 620, 700 нм из-за переходов <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6,5,4,3,2) соответственно. При разработке чувствительных материалов необходимо наличие развитой поверхности. Допирование пленок оксида цинка ионами тербия приводит к сенсibiliзирующему эффекту интенсивности люминесценции, что важно для биосенсорных приложений. Подобные пленки чувствительны к малым количествам адсорбированных на их поверхности биомакромолекул.

Из литературы известно, что ДНК можно использовать в качестве эффективного шаблона, организующего множество наноматериалов для конкретных целей. Поэтому цель данной работы состояла в изучении воздействия раствора альбумина (от 10<sup>-11</sup> М и выше) на тонкие пленки оксида цинка, допированные тербием с разным содержанием (от 1 до 5% масс.) с последующей сорбцией молекул ДНК. Были зарегистрированы спектры флуоресценции (возбуждение 260 и 280 нм), из которых видно, что при добавлении ДНК к пленкам ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb с содержанием тербия 1% масс. происходит незначительное тушение флуоресценции пленок. При остальных значениях концентрации допанта изменения интенсивности флуоресценции не выявлены. Однако, при добавлении к пленке с ДНК растворов альбумина, наблюдается возгорание флуоресценции почти в 2 раза.

Можно сделать вывод, что ДНК проявляет себя как довольно инертная система, которая, взаимодействуя с белком, приводит к увеличению флуоресценции всей гибридной пленки.

---

<sup>1</sup>Работа поддержана проектом UMNIK-19 15262GU/2020.

# СОЗДАНИЕ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И $\text{Fe}^{\text{III}}$ -, $\text{Mn}^{\text{III}}$ - И $\text{Zn}$ -КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

П.М. Тюбаева<sup>1,2</sup>, А.А. Ольхов<sup>1,2,3</sup>, А.А. Волобаев<sup>2</sup>,  
А.В. Лобанов<sup>1,2,3</sup>, А.А. Попов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова»,  
Москва

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук

<sup>3</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

В последние годы композиционные полимерные материалы, модифицированные металлокомплексами, находят все большее применение в биомедицинских приложениях. Большой интерес представляет исследование комплексов тетрафенилпорфирина (ТФП) в качестве модификаторов биосовместимых полимеров природного происхождения, в том числе полиоксикарбоновых кислот, для создания композитов с ценными функциональными свойствами. Целью данной работы было установление закономерностей влияния металлокомплексов ТФП с  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  и  $\text{Zn}$  (рис. 1 а, б, в) на структуру и свойства полукристаллического полимера полигидроксибутирата (ПГБ) (рис. 1 г) и выбор наиболее оптимальных сочетаний композиционного материала.

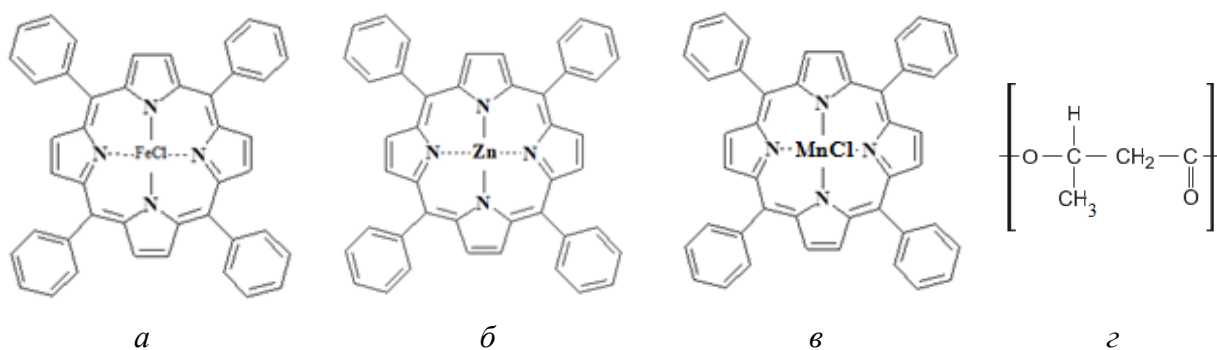


Рисунок 1. Комплексы ТФП с железом (а), цинком (б) и марганцем (в); г – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксибутирата).

В работе установлены существенные различия в структуре ПГБ с 1-5 масс. % комплексов  $\text{FeClTPP}$ ,  $\text{ZnTPP}$ ,  $\text{MnClTPP}$ , установлено их влияние на морфологию полимерного волокна и комплекс важнейших свойств материала. Обнаружена зона локализации каждого комплекса в надмолекулярной структуре полимера. Предложен подход к решению актуальной проблемы формирования композитов определенной морфологии, с набором заданных эксплуатационных свойств, в том числе материалов с подтвержденным антимикробным и гомеостатическим эффектом.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА(II) И ГЕКСАЯДЕРНОГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА(II) С ФРАГМЕНТАМИ ИЗОНИКОТИНА<sup>1</sup>

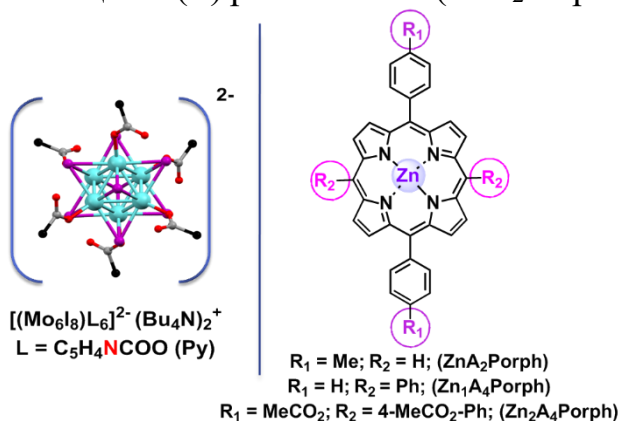
М.В. Волостных<sup>1</sup>, А.А. Синельщикова<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, М.Н. Соколов<sup>3</sup>,  
А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

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

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

С использованием современного подхода супрамолекулярной химии получена серия гибридных органо-неорганических комплексов на основе двух фотоактивных компонентов: гексаядерного йодидного кластера молибдена(II) ( $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6$ ) и порфиринов цинка(II) разного типа ( $\text{ZnA}_2\text{Porph}$  и  $\text{Zn}_{1-2}\text{A}_4\text{Porph}$ ) (Рисунок).



Комплексы различного строения с общей формулой  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnPorph})_{2-6}$  образуются в растворе некоординирующего растворителя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  за счет координации атомов азота терминальных Py лигандов кластера к катионам цинка в тетрапиррольном макроцикле с образованием лабильных связей  $\text{Npy} \dots \text{Zn}$ . Несмотря на то, что молекулы компонентов участвуют в быстром обмене, и в растворе од-

новременно присутствуют формы разного строения, нам удалось подобрать оптимальные условия и получить монокристаллы гибридных комплексов в индивидуальном виде, которые были охарактеризованы методом РСА. Было показано, что в кристаллическом виде образуются только симметричные формы с четным количеством молекул порфирина:  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_2\text{Porph})_2$ ,  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_2\text{Porph})_6$ ,  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{Zn}_1\text{A}_4\text{Porph})_6$ . В случае порфирина  $\text{Zn}_2\text{A}_4\text{Porph}$  даже удалось получить ранее не встречавшуюся форму  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{Zn}_2\text{A}_4\text{Porph})_4$ . Отдельно стоит отметить, что в структуре комплексов состава  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnPorph})_6$ , также присутствуют две дополнительные молекулы  $\text{ZnPorph}$ , связанные с кластером за счет образования водородных связей, между свободными кислородами изоникотинатных групп и протонами воды, которая аксиально координируется к катиону цинка в порфириновой молекуле.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-00284).

# **ФОРМИРОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ФЕРМЕНТАМИ<sup>1</sup>**

**И.А. Горбачев<sup>1</sup>, А.В. Смирнов<sup>1</sup>, В.В. Колесов<sup>1</sup>, И.Е. Кузнецова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Москва, Моховая улица, д. 11, стр. 7; E-mail:*

*iliyagor36@gmail.com <mailto:chemistry@forever.ru>*

Создание тонкопленочных биосенсоров для биомедицинских приложений является актуальным направлением исследований. Актуальность разработки электронных сенсоров глюкозы связана с разработкой и созданием инсулиновой помпы, на основе которой реализуется терапия с непрерывным автоматическим подкожным введением инсулина. Такая терапия является альтернативой многократным ежедневным инъекциям инсулина инсулиновым шприцом и позволяет проводить интенсивную инсулинотерапию в сочетании с мониторингом уровня глюкозы.

Ферментативные биосенсоры являются одним из наиболее распространенных типов сенсоров, что связано с их высокой чувствительностью и селективностью. Главной задачей при их создании является иммобилизация молекулы фермента на сенсорном покрытии. Одним из эффективных способов является технология Ленгмюра-Блоджетт. Ее главным недостатком является сниженная скорость диффузии аналита, вызванная наличием слоя плотноупакованных молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), покрывающих фермент [1]. Решением указанной проблемы может являться создание слоя с неоднородной толщиной, покрывающего иммобилизованный фермент. Этого можно достичь путем иммобилизации фермента в смешанном монослое на основе фосфолипидных молекул и молекул ПАВ.

В настоящей работе был исследован процесс иммобилизации молекул глюкозооксидазы в смешанном монослое, содержащем фосфолипидные молекулы - 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламин (DPPE) и молекулы стеариновой кислоты. На основе анализа изотерм сжатия были изучены физико-химические свойства смешанных монослоев в зависимости от соотношения компонентов DPPE – стеариновая кислота при наличии в субфазе растворенных молекул глюкозооксидазы. Было выявлено, что при эквимольном соотношении компонентов в растворе показатель сжимаемости монослоя принимает максимальное значение, что говорит о формировании наименее структурированного монослоя. Это объясняется встраиванием молекул фермента в монослой, что приводит уменьшению его жёсткости. При не равном мольном соотношения компонентов раствора происходит уменьшение сжимаемости, что говорит о повышении степени упорядоченности пленки.

Таким образом были сформированы пленки с иммобилизованным ферментом, которые могут быть использованы для создания сенсоров глюкозы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-57-18012).

[1] Luciano Caseli // *An Acad Bras Cienc*, **2018**, 90, 631-644

# БИОЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В КОМПЛЕКСАХ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ<sup>1</sup>

А.А. Доронин<sup>1</sup>, О.А. Грузнова<sup>1</sup>, Д.В. Грузнов<sup>3</sup>, Н.А. Рубцова<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»

<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии – филиал ФГБНУ ФНЦ ВИЭВ РАН

Получение наноразмерных модификаций биологически активных соединений является активно развивающейся отраслью нанотехнологий и направлено на синтез частиц различных размеров, формы и химического состава с улучшенными или новыми свойствами по сравнению с мономолекулярными аналогами. В настоящей работе рассмотрено агрегационное поведение фталоцианинатов железа (FeФц) и марганца (MnФц) в составе комплексов с водорастворимыми полимерами поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП) и полиэтиленгликолем (ПЭГ). Определена биоцидная активность полимер-фталоцианиновых комплексов в отношении к тест-культурам *Staphylococcus aureus* P209 и *Escherichia coli* 1257.

Использование полимеров ПВП и ПЭГ в качестве 1%-ой добавки позволяет солубилизировать металлокомплексы фталоцианинов с образованием прозрачных водных растворов. Известно, что полоса поглощения мономолекулярных фталоцианинов лежит в области 670-690 нм. По данным электронной спектроскопии в составе комплексов с полимерами FeФц и MnФц имеют полосы поглощения вблизи 655-660 и 850 нм. Структура спектра позволяет считать, что FeФц и MnФц представлены преимущественно молекулярными агрегатами, размер которых может составлять до нескольких нанометров. Нельзя исключать и изменение исходной степени окисления иона железа(II) в таких структурах.

Для оценки биоцидной активности полимерных комплексов было испытано их действие в различной концентрации. Растворы полимеров и фталоцианинов с концентрацией  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л обладают бактерицидным действием, сохраняющимся при разведении растворов в 16-20 раз. Величина биоцидного действия, оцененная по диаметру зоны задержки роста микроорганизмов, в ~3 раза превышала активность мономолекулярной формы FeФц и MnФц, которая достигается при адсорбции фталоцианинов на наночастицах кремнезема.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

# НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ И БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>

И.В. Клименко<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1, 2</sup>, Е.А. Трусова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>3</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

В последнее десятилетие большое внимание исследователей привлекают гибридные системы на основе графена и тетрапирролов. Данные системы могут использоваться в различных областях науки и техники, в том числе при разработке оптических хемосенсоров, полупроводников, электрокатализаторов, фотокатализаторов и электролюминесцентных материалов.

В данной работе в качестве одного из компонентов системы был использован фталоцианин алюминия (AlClPc), характеризующийся высокой фотоактивностью, фотостабильностью и большим коэффициентом поглощения в области 650–680 нм (в так называемом «терапевтическом окне»). Фталоцианины не растворяются в воде и физиологических растворах, что затрудняет получение эффективных фармацевтических препаратов для ФДТ и диагностики. В представленной работе в качестве одного из путей преодоления этих недостатков предложено включение листов бескислородного графена в состав гибридных систем на основе AlClPc. Суспензию графена получали сонохимическим методом, заключающимся в ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в среде ДМФА-вода. Наличие графена в суспензии подтверждали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии. Результаты проведенных исследований спектральных свойств подтверждают успешное проведение синтеза подобных гибридных систем. Полученные данные свидетельствуют об образовании в процессе титрования продукта прямого взаимодействия между AlClPc и графеном, являющегося, возможно, комплексом с переносом заряда.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

# ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИССЛЕДОВАНИЕ *IN VITRO* НОВОЙ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ BODIPY-ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМОФОР®

И.В. Клименко<sup>1</sup>, А.А. Ксенофонов<sup>2</sup>, М.С. Клименко<sup>3</sup>, А.В. Лобанов<sup>1,4</sup>, Е.В. Антипина<sup>2</sup>, М.Б. Березин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»

<sup>4</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

В настоящее время перспективными соединениями для использования в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) являются флуоресцентные красители на основе бор(III)дипиррометенатов (BODIPY), обладающие поглощением и испусканием в длинноволновой области видимого спектра, регулируемые спектрально-люминесцентными характеристиками, высокой термической и кинетической стабильностью. Большинство BODIPY не растворимы в воде, поэтому их использование в медицине и биохимии сопряжено с поиском путей получения их иных водорастворимых форм.

В работе получены новые водорастворимые формы BODIPY (рис. 1) на основе серии гидрофильных (био)полимеров, таких как Кремофор®, ПЭГ-400, ПЭГ-1000, поливинилпирролидон, сывороточный альбумин, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, и определены их фотофизические свойства. Кремофор® оказался наилучшим вспомогательным веществом, обеспечивающим солюбилизацию BODIPY в водной среде с сохранением интенсивной флуоресценции в красной области спектра.

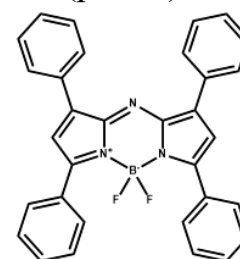


Рис. 1. Структура BODIPY

Эффективность системы BODIPY - Кремофор® была протестирована на двух клеточных линиях: линия 4T1 - метастазирующий рак молочной железы и линия B16F0 - неметастазирующий рак кожи мышей. Показано, что введение системы «BODIPY-Кремофор®» в клеточные линии мышей двух типов приводит к подавлению развития раковых опухолей мышей. Система «BODIPY-Кремофор®» вызывает отрыв клеточных культур карциномы 4T1 и меланомы B16F0 от субстрата, и клетки теряют свои адгезионные свойства. Скорость перехода из адгезионного в суспензионное состояние выше для клеточных культур карциномы 4T1 мышей.

# СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

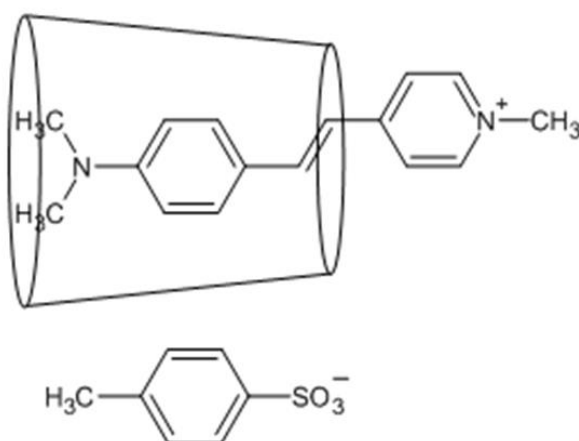
Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>, Медянцев Е.С.<sup>1,2</sup>, Шпотя В.А.<sup>2</sup>

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

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

Соединения с протяжённой  $\pi$ -системой (красители), имеющие донорные и акцепторные заместители, могут являться удачной основой при направленном синтезе новых материалов для использования в приборах нелинейной оптики. Одним из самых известных является кристалл тозилата 4,4'-диметиламино-1-метилстильбазолия (DAST), обладающий высокой нелинейной восприимчивостью и низкой диэлектрической проницаемостью.

Практическое применение стироловых красителей с атомом азота в донорной части молекулы (в частности, DAST) имеет ограничения из-за низкого порога оптического повреждения (обесцвечивание по различным причинам).



DAST@ $\beta$ -CD

Указанное ограничение можно преодолеть созданием защитного локального микроокружения красителя, то есть, построением супрамолекулярных структур.

Комплексообразование красителя DAST с  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD) было изучено методами  $^1\text{H}$  и двумерной спектроскопии ЯМР. Было доказано, что молекула кавитанда в комплексе экранирует фенильный фрагмент красителя. Комплекс DAST@ $\beta$ -CD является более устойчивым к излучению, чем свободный краситель.



# ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ДОЦЕТАКСЕЛА И АБИРАТЕРОНА АЦЕТАТА В НАНОЧАСТИЦЫ PLGA ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ХИМИОТЕРАПИИ РАКА ПРЕДСТАТЕЛЬНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

Е.Д. Никольская<sup>1,2,3</sup>, Н.Г. Яббаров<sup>1,2,3</sup>, М.Б. Сокол<sup>2,3</sup>, М.Р. Моллаева<sup>2,3</sup>,  
М.В. Чиркина<sup>2,3</sup>, А.В. Лобанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

<sup>3</sup>ОАО «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения»

Рак предстательной железы является наиболее распространенным онкологическим заболеванием. Для пациентов с поздней стадией заболевания применяют андроген-депривационную терапию доцетакселом (Dtx) в сочетании с ингибитором андрогенов. Утвержденный в 2011 г. абиратерона ацетат (AbrA) – эффективный и селективный ингибитор цитохрома p450 17A1 (CYP17A1). Комбинированная терапия для лечения опухолевых заболеваний обуславливает синергическое действие препаратов и уменьшает их токсичность. Множество фармацевтических субстанций успешно инкапсулировано в системы доставки на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA). Пролонгированная и направленная доставка химиотерапевтических препаратов в комбинированном подходе увеличивает их терапевтический эффект при уменьшении побочных эффектов, связанных с токсичностью лекарственного препарата.

Данная работа посвящена созданию технологии получения полимерных частиц (ПЧ), содержащих совместно Dtx и AbrA, и изучению цитотоксической активности. Для получения ПЧ использовали метод одинарного эмульгирования. Частицы Mix-II обладали оптимальными характеристиками: средний размер 256.3 нм, дзета-потенциал -18.4 мВ и PDI 0.256.

Изучение цитотоксической активности частиц в отношении клеток линии гормон-зависимой аденокарциномы предстательной железы человека LNCaP показало, что IC<sub>50</sub> Dtx в ПЧ составила 139,68 нМ, IC<sub>50</sub> AbrA ПЧ - 419,26 нМ. Синергетический антипролиферативный эффект оценивали по комбинационному индексу (CI). По результатам расчетов CI синергетическим эффектом обладала полимерная форма Mix-II. Следовательно, совместное инкапсулирование Dtx и AbrA в ПЧ увеличивает цитотоксическую активность данных веществ по сравнению с их использованием в виде комбинации свободных субстанций.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования ПЧ с совместным инкапсулированием. Полученные ПЧ обладают большим потенциалом для лечения метастазирующего кастрационно-резистентного рака предстательной железы.

# НОВЫЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С (НА)ФТАЛОЦИАНИНАМИ<sup>1</sup>

М.А. Половкова<sup>1</sup>, Е.А. Сафонова<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>,

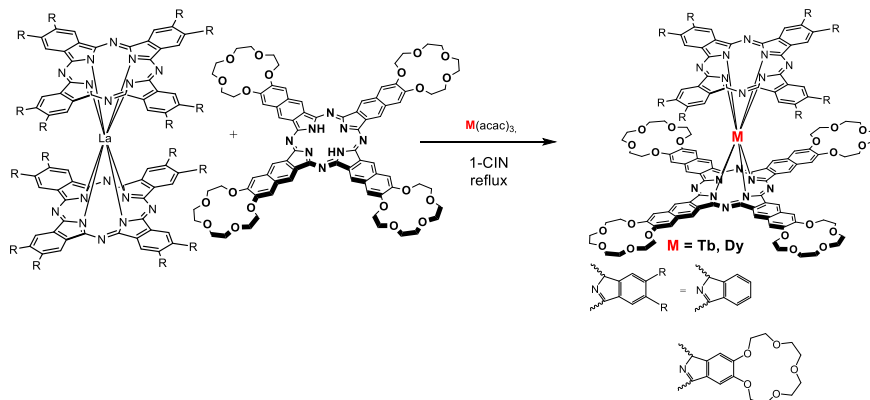
Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>

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

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

Сэндвичевые двухпалубные комплексы лантанидов привлекают особый интерес как молекулярные магнетики, а также компоненты устройств памяти и электрохромных дисплеев. Расширение областей их применения возможно за счет введения в молекулы краун-заместителей и использования супрамолекулярной сборки для получения функциональных полиядерных ансамблей.

В данной работе представлен новый тип краун-замещенных двухпалубных комплексов, включающих фтало- и нафталоцианиновые лиганды. Комплексы получены взаимодействием краун-замещенного нафталоцианина  $H_2[(15C5)_4Nc]$ <sup>1</sup> и соответствующих бисфталоцианинатов лантана –  $LaPc_2$  или  $La[(15C5)_4Pc]_2$  с  $M(acac)_3$ ,  $M = Tb, Dy$  в кипящем 1-хлорнафталине.<sup>2</sup>



Исследование супрамолекулярной сборки показало, что тетра-краун-замещенные комплексы  $[(15C5)_4Nc]M(Pc)$  в присутствии катионов калия образуют супрамолекулярные димеры, в то время как присутствие краун-эфирных заместителей как во фтало-, так и в нафталоцианиновом лигандах обеспечивает образование супрамолекулярных 1D полимеров с коллинеарным расположением парамагнитных центров, что важно для создания новых молекулярных магнитных материалов с улучшенными свойствами по сравнению с мономерными сэндвичевыми комплексами.

1. E.A. Safonova, M.A. Polovkova, A.G. Martynov, Yu.G. Gorbunova and A.Yu. Tsivadze, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 15226–15231.

2. M.A. Polovkova, A.G. Martynov, K.P. Birin, S.E. Nefedov, Yu.G. Gorbunova and A.Yu. Tsivadze, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 9258–9269.

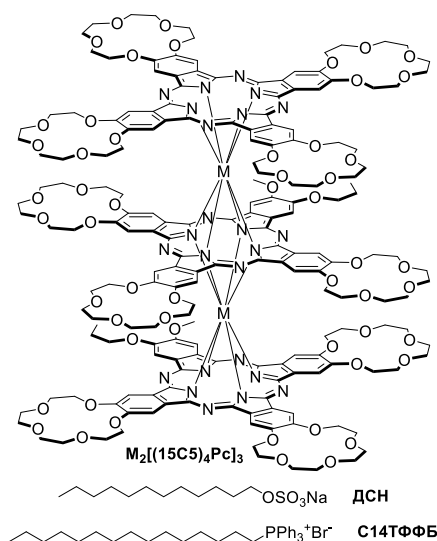
<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10174-П).

# СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ 15-КРАУН-5-ТРИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

М.А. Половкова<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Т.Г. Мовчан<sup>1</sup>, Е.В. Плотникова<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 пр., 31, корп. 4; E-mail: icemarin@mail.ru

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



Недавно было показано, что краун-замещенные трисфталоцианинаты парамагнитных лантанидов  $M_2[(15C5)_4Pc]_3$  ( $M=Tb, Dy$ ) могут рассматриваться как перспективные ЯМР-термосенсоры.<sup>1</sup> Для практического использования данных соединений в медицине и определения температуры внутри клеток необходимо разработать подходы к их солюбилизации в физиологически-совместимых средах.

В данной работе было изучено влияние различных добавок в растворы  $M_2[(15C5)_4Pc]_3$  с целью их солюбилизации. Показано, что наличие в водных растворах солей натрия и калия не способствует растворимости комплексов, в то время как введение мицеллообразующих ПАВ позволяет получить устойчивые коллоидные растворы. Так, были исследованы процессы солюбилизации  $Y_2[(15C5)_4Pc]_3$  в мицеллярных растворах, содержащих классический анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДСН) и катионный ПАВ нового поколения, бромид тетрадецилтрифенилфосфония (С14ТФФБ). При введении ДСН или С14ТФФБ в водные суспензии исследуемого комплекса в ЭСП наблюдался рост полос поглощения мономерного комплекса – Q-полосы в области 650 нм, и полосы Core в районе 360 нм, соответственно. Итоговые ЭСП комплексов в мицеллярных растворах ПАВ соответствовали спектрам мономерных форм трисфталоцианинатов в органических растворителях. Полученные результаты перспективны с точки зрения создания новых биосовместимых сенсорных систем для мониторинга температуры с использованием магниторезонансной томографии.

[1]. S.P. Babailov, M.A. Polovkova, G.A. Kirakosyan, A.G. Martynov, E.N. Zapolotsky, Y.G. Gorbunova, *Sensors Actuators A Phys.* 331 (2021) 112933.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (синтез и солюбилизация с ДСН) (грант №20-63-46026) и Минобрнауки России (госзадание, солюбилизация с С14ТФФБ).

# БИОСОВМЕСТИМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА $e_6$ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ<sup>1</sup>

И.В. Клименко<sup>1</sup>, Пыхтин Е.О.<sup>1</sup>, Сульимова Н.Б.<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»

Благодаря своей доступности и невысокой коммерческой стоимости к числу перспективных фотосенсибилизаторов (ФС) относятся соединения на основе хлоринов. В данной работе были синтезированы новые супрамолекулярные системы на основе хлорина  $e_6$  ( $He_6$ ) (5 ммоль/л) с такими биосовместимыми вспомогательными веществами, как поливиниловый спирт (ПВС), поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), Кремофор<sup>®</sup>, и определены их оптическое поглощение и флуоресценция. Выбор вспомогательных веществ объясняется их широким использованием в составе фармакологических средств.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств супрамолекулярных систем показал, что добавление вспомогательных веществ приводит к увеличению интенсивности люминесценции  $He_6$ . Смещение спектра поглощения  $He_6$  в длинноволновую область при использовании всех указанных выше вспомогательных веществ является хорошей предпосылкой для повышения проницаемости тканей для видимого света и снижения поглощения света гемоглобином крови, что играет существенную роль для повышения эффективности ФДТ. Кроме того, в спектрах поглощения систем наблюдается отсутствие гипсохромного сдвига в области полосы Sore, что свидетельствует о близкой гидрофобности всех представленных систем.

Данные изменения спектров поглощения в присутствии вспомогательных веществ связаны с мономеризацией агрегированных молекул  $He_6$  и с образованием супрамолекулярных комплексов. Данная стратегия солубилизации ФС может быть использована при разработке метода управляемой агрегации фотосенсибилизатора в составе супрамолекулярного комплекса.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

# КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ФОСФОЛИПИДАМИ КАК ЯМР-СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЯЗКОСТИ В ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ<sup>1</sup>

О.Ю. Селютина<sup>1</sup>, С.П. Бабайлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Институтская, 3, e-mail: [olga.gluschenko@gmail.com](mailto:olga.gluschenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Лаврентьева, 3, e-mail: [babajlov@niic.nsc.ru](mailto:babajlov@niic.nsc.ru)

Методы ЯМР используются для определения физико-химические свойства парамагнитных соединений лантанидов в «чистых» гомогенных водных и органических растворах. Обычно при изучении кинетически стабильных комплексов лантаноидов в гомогенных растворах температурная зависимость сдвигов, вызванных лантаноидами (LIS) имеет линейную зависимость от обратной температуры ( $1/T$ ). В настоящем исследовании изучались температурные зависимости LIS, индуцированных празеодимом, тулием и гольмием в липосомах, состоящих из POPC, DPPC, смеси DOPC + DPPC, DMPC. Цель исследования состояла в том, чтобы показать пределы, в которых различные лантаноиды могут использоваться в качестве сенсора температуры и вязкости в липидном бислое.

Обнаружено, что зависимость  $\Delta\delta_{LIS}$  от  $1/T$  разделяется на несколько областей, линейно зависящие от  $1/T$ . Вероятно это вызвано перестройкой комплекса лантанид-фосфолипид. Кроме того, для комплексов фосфолипидов с тулием обнаружен резкий рост ширины линий сигналов фосфолипида вблизи температуры фазового перехода.

Полученные данные указывают, что комплексы лантанидов с фосфолипидами демонстрируют сенсорные свойства для определения локальной температуры и фазового состояния не только в гомогенной среде, но также в липосомах, которые в данной работе выступают в роли модели клеточной мембраны.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №20-63-46026)

# САМООРГАНИЗАЦИЯ СИСТЕМ ПОЛИЛАКТИД- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ю.В. Тертышная<sup>1,2</sup>, М.С. Захаров<sup>1</sup>, А.В. Лобанов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва

<sup>3</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Создание новых функциональных материалов является актуальной задачей на протяжении нескольких десятилетий. В данной работе были изучены кристаллические структуры, образующиеся в условиях неизотермической кристаллизации из раствора полилактида (ПЛА) и комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином (FeClTPP) или комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином (MnClTPP) [1]. Полилактид (ПЛА) – нетоксичный биоразлагаемый линейный полиэфир, который подвергается биодеструкции, распадаясь на низкомолекулярные вещества – углекислый газ и воду.

Установлено влияние порфирина на неизотермическую кристаллизацию ПЛА, определены теплофизические характеристики, морфология, проведен рентгеноструктурный анализ полученных пленочных образцов, антибактериальный тест. В эксперименте с композитами ПЛА с различным содержанием металлокомплекса использовали тест-культуры *Staphylococcus aureus* P209, *Salmonella typhimurium* и *Escherichia coli* 1257 [2].

Показано, что комплексы FeClTPP и MnClTPP несколько меняют степень кристалличности ПЛА, но не влияют на модификацию кристаллитов ПЛА. Температура плавления ПЛА при добавлении FeClTPP и MnClTPP изменяется на 1-2 °С в обеих системах. Тест на биоцидную активность подтвердил антибактериальные свойства полученных композитов, эффект которых усиливается с увеличением содержания порфирина. Эти данные указывают на прикладную значимость полученных результатов.

1. Y.V. Tertyshnaya, A.V. Lobanov, S.G. Karpova, P.V. Pantyukhov. *J. Molec. Liq.*, 2020, **302**, 112176.
2. Ю.В. Тертышная, А.В. Хватов, А.В. Лобанов. *Хим. физика*, 2017, **36(9)**, 53-58.

# ТАРГЕТНЫЕ МАГНИТНО-КОНТРАСТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОАМИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ<sup>1</sup>

Н.Г. Яббаров<sup>1,2</sup>, Е.Д. Никольская<sup>1,2</sup>, М.Б. Сокол<sup>2</sup>, М.Р. Моллаева<sup>2</sup>, М.В. Чиркина<sup>2</sup>, А.В. Лобанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Современные магнитно-контрастные препараты обладают таким недостатком как быстрая элиминация из кровеносного русла. Для решения данной проблемы использовались высокомолекулярные носители на основе полиамидоаминовых (РАМАМ) дендримеров, часть терминальных групп которых была конъюгирована с хелатором, несущим Gd(III). Для повышения селективности накопления в опухолевых клетках использованы векторные молекулы, взаимодействующие с рецептором эпидермального фактора роста (REGF) и рецептором альфа-фетопротеина (RECAF). Для повышения селективности накопления в опухолевых клетках в состав дендримеров G2 и G3 введены 2 рекомбинантных белка, способных взаимодействовать с REGF и RECAF – рекомбинантный эпидермальный фактор роста человека (rEGF), и рекомбинантный 3-й домен альфа-фетопротеина человека (3dAFPpG).

Для получения конъюгатов DOTA с дендримерами использовали стандартный метод конденсации активированных эфиров карбоксильных групп с аминогруппами. Полученные производные дендримеров затем были конъюгированы с r3dAFPpG и rEGF, рецепторы которых экспрессируют множество линий опухолевых клеток. Конъюгаты rEGF-G2-DOTA(Gd), rEGF-G3-DOTA(Gd), 3dAFPpG-G2-DOTA(Gd) и 3dAFPpG-G3-DOTA(Gd) синтезировали с использованием «клик-реагентов». Для исследования конъюгатов был отобран ряд линий опухолевых клеток, характеризующихся экспрессией REGF и RECAF (A549, MCF7, SKOV3). В качестве контрольной линии использована линия клеток K562, с низким уровнем экспрессии EGFR (Erb1), а также популяция нестимулированных мононуклеарных лейкоцитов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что синтезированные конъюгаты 3dAFPpG-G2-DOTA(Gd), 3dAFPpG-G3-DOTA(Gd), rEGF-G2-DOTA(Gd) и rEGF-G3-DOTA(Gd) эффективно интернализуются опухолевыми клетками *in vitro*. Все полученные соединения обладали достаточно низкой цитотоксической активностью, что делает их потенциально безопасными в отношении нецелевых клеток, тканей и органов, но требует дальнейших исследований *in vivo*.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-09022\20).

# PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING IN SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS WITH ATTACHED ELECTRON ACCEPTORS<sup>1</sup>

E. Zenkevich<sup>1</sup>, O. Selyshchev<sup>2</sup>, V. Dzhagan<sup>3</sup>,  
O. Stroyuk<sup>4</sup>, O. Raievska<sup>2</sup>, D.R.T. Zahn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus;*

*E-mail: [zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)*

<sup>2</sup>*Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany; E-mail: [zahn@physik.tu-chemnitz.de](mailto:zahn@physik.tu-chemnitz.de)*

<sup>3</sup>*V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Science of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine; E-mail: [dzhagan@isp.kiev.ua](mailto:dzhagan@isp.kiev.ua)*

<sup>4</sup>*Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy, Erlangen, Germany; E-mail: [o.stroyuk@fz-juelich.de](mailto:o.stroyuk@fz-juelich.de)*

In recent years, due to their potential use in nanosize photovoltaic devices there has been an increasing interest in the study of photoinduced charge carriers in semiconductor quantum dots (QD) linked with functional organic molecules which play a significant role in the non-radiative relaxation of QD exciton excitation.

The intention of this report is a comparative description of the photoluminescence (PL) quenching observed for QD-Dye nanoassemblies of two types: i) nanoassemblies based on TOPO-capped CdSe QDs surfacely attached by non-covalent binding interactions with quinone and his derivatives with increasing electron accepting abilities (benzoquinone BQ, tetra-chlorine-1,4-benzoquinone tCl-1,4-BQ, and tetra-chlorine-1,2-benzoquinone tCl-1,2-BQ; and ii) nanoassemblies including glutathione (GSH) stabilized Ag-In-S/ZnS core/shell QDs coupled with methyl viologen dichloride (MV) molecules via Coulomb interactions.

The relaxation of alone CdSe QD absorption bleach band ( $\lambda_{\text{ex}}=528$  nm) corresponding to  $|1S_e1S_h\rangle$  state reflects that the excited charge carriers get trapped at the surface within 40-90 ps. For CdSe QD – quinone nanoassemblies, QD PL quenching (being stronger for tCl-1,2-BQ) and the non-exponential decay are observed. This quenching is caused by the photoinduced electron transfer (PET)  $\text{CdSe} \rightarrow \text{tCl-1,2-BQ}$  taking place from higher energetic levels of the conduction band (CB) thus competing with the electron relaxation to the bottom of CB. The selectivity of PET from QD CB to LUMO of tCl-1,2-BQ was detected.

It was found that upon titration of GSH stabilized Ag-In-S/ZnS QD aqueous solutions by MV, the QD PL is strongly suppressed till the complete quenching. The origin of the QD PL quenching is connected also with PET. Most likely MV do not substitute the native ligand, and the corresponding PL quenching model is discussed.

On the basis of these well-documented understandings, one could search functional nanocomposites for application in various fields of nanotechnology.

---

<sup>1</sup>*This work was funded by VW Grant “New Functionalities of Semiconductor Nanocrystals by Controllable Coupling to Molecules”, BSPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025)”, and by European Union Grant 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Bio-computation” (E.Z.)*

# MANIFESTATION OF EXCHANGE d- $\pi$ EFFECTS IN NANOSTRUCTURES CONTAINING Cu-PORPHYRIN SUBUNITS<sup>1</sup>

E. Zenkevich<sup>1</sup>, M. Stepanov<sup>1</sup>, S. Kachan<sup>1</sup>, C. von Borczyskowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus;*

*e-mail: [zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)*

<sup>2</sup>*Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany;*

*E-mail: [borczyskowski@physik.tu-chemnitz.de](mailto:borczyskowski@physik.tu-chemnitz.de)*

At present, supramolecular chemistry in solutions, films and on heterogeneous surfaces presents a highly interdisciplinary field of nanotechnology. Typically, in hybrid multiporphyrin systems, the introduction of central metal ions may change spectral-kinetic parameters and redox properties of the corresponding subunits, and thus it is possible to control and tune the directionality/efficiency of the energy transfer (ET) and photoinduced electron transfer (PET) in these nanoassemblies.

Here, we would like to discuss some relatively rare relaxation processes in multi-component nanostructures including Cu containing tetrapyrrolic macrocycles which make these nanoassemblies more special. This discussion is based on steady-state, picosecond time-resolved measurements and single objects detection, and concerns nanostructures of various types containing Cu-porphyrin subunits: porphyrin chemical dimers, self-organized multiporphyrin complexes, ordered aggregates of photosynthetic pigments and nanoassemblies based on semiconductor CdSe/ZnS quantum dots (QD) and porphyrins. The photochemistry of nanoassemblies having porphyrins with central paramagnetic Cu(II) ions is rather complex because of presence of unpaired d-electron in central metal. Exchange interactions of Cu unpaired electron with  $\pi$ -electrons of the porphyrin ring lead to the splitting of the porphyrin triplet state  $T_1$  into “trip-doublet” ( $^2T_1$ ) and “trip-quartet” ( $^4T_1$ ) states with the corresponding energies, thus leading to a drastically increase of the non-radiative intersystem crossing relaxation channels. It has been evaluated that the electronic excitation energy relaxation in Cu-porphyrin containing hybrid chemical dimers, triads, pentads as well as in mixed ordered chlorophyll aggregates with Cu-pheophytin is definitely connected with exchange d- $\pi$  effects influence and results in a few phenomena: i) the increase of the non-radiative deactivation of excited states in neighboring molecules not containing central Cu ion; ii) ET process from thermally equilibrated “trip-doublet” ( $^2T_1$ ) and “trip-quartet” ( $^4T_1$ ) states of Cu-porphyrin half to the locally excited  $T_1$  state of porphyrin free base half; iii) the formation of short-lived radical ion pair formed by PET from the excited singlet precursor; iv) exchange resonance T-T energy transfer. For QD-CuP nanoassemblies, it was found that already one attached Cu-porphyrin molecule on QD surface causes not only QD PL quenching but also changes significantly the energetic ordering of electronic surface states of the QD.

---

<sup>1</sup> *This work was funded by BSPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025)”, and by European Union (Grant 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Biocomputation”).*

# SINGLET OXYGEN GENERATION BY PORPHYRIN MOLECULES ATTACHED TO SEMICONDUCTOR QUANTUM DOT SURFACE<sup>1</sup>

E. Zenkevich<sup>1</sup>, T. Blaudeck<sup>2</sup>, O. Kulikova<sup>3</sup>, V. Sheinin<sup>3</sup>, O. Koifman<sup>3</sup>, O. Selyshev<sup>4</sup>, C. von Borczyskowski<sup>4</sup>, D.R.T. Zahn<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus;

E-mail: [zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)

<sup>2</sup>Fraunhofer Institute for Electronic Nano Systems, 09126 Chemnitz, Germany;

E-mail: [thomas.blaudeck@main.tu-chemnitz.de](mailto:thomas.blaudeck@main.tu-chemnitz.de)

<sup>3</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Acad. of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia; E-mail: [olga\\_m\\_kulikova@mail.ru](mailto:olga_m_kulikova@mail.ru)

<sup>4</sup>Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany; E-mail: [zahn@physik.tu-chemnitz.de](mailto:zahn@physik.tu-chemnitz.de)

To date, the photodynamic therapy (PDT) is an effective anticancer treatment based on using a tumor-localizing photosensitizer capable after excitation to generate singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$  or  $^1\Delta_g$ ). Nanoassemblies based on semiconductor quantum dots (QDs) with attached tetrapyrrolic molecules are considered as novel agents for PDT. Here, we comparatively investigated  $^1\Delta_g$  generation by alone CdSe/ZnS and AIS/ZnS/GSH QDs as well as by QD-porphyrin nanoassemblies of two types: i) CdSe/ZnS QD $\otimes$ H<sub>2</sub>P(m-Pyr)<sub>4</sub> (1:4) in toluene (using direct measurements of quantum yields for  $^1\Delta_g$  near-IR emission at  $\lambda_{\text{max}} = 1.27 \mu$ ), and ii) AIS/ZnS/GSH QD $\otimes$ (L)ZnP<sup>4+</sup> (1:1) in water (using the quantitative analysis of the pyridoxine photo-oxidation, caused by  $^1\Delta_g$  generation).

The main results are as follows. Quantum efficiencies of  $^1\Delta_g$  generation by alone QDs are very low ( $\gamma_{\Delta} \leq 1.5\%$ ). For CdSe/ZnS QD $\otimes$ H<sub>2</sub>P(m-Pyr)<sub>4</sub> nanoassemblies, FRET efficiencies  $\Phi_{\text{FRET}}$  obtained from the direct sensitization data for porphyrin fluorescence in QD-porphyrin nanoassemblies are in good coincidence with FRET efficiencies  $\Phi_{\Delta}^{\text{FRET}} = 0.12\text{-}0.15$  evaluated via the direct  $^1\Delta_g$  emission measurements. Thus, FRET QD $\rightarrow$ porphyrin is the main reason of  $^1\Delta_g$  generation in this case.

At the same molar concentrations and excitation conditions, the pyridoxine photo-oxidation is faster for pure (H<sub>2</sub>O)ZnP<sup>4+</sup> molecules compared to that detected for attached (L)ZnP<sup>4+</sup> molecules in AIS/ZnS/GSH QD $\otimes$ (L)ZnP<sup>4+</sup> nanoassemblies. The lower relative efficiency of  $^1\Delta_g$  generation by attached (L)ZnP<sup>4+</sup> molecules is explained by two reasons: i) the coordination of Zn-porphyrins by strong extra-ligands leads to the partial increase of the non-radiative deactivation of excited triplet state; ii) in nanoassemblies, where planar ZnP<sup>4+</sup> porphyrin lies on a SH-edge surface like a «pancake on a pan», QD plays the role of a screen limiting the access of oxygen molecule to the excited (L)ZnP<sup>4+</sup>.

---

<sup>1</sup> This work was funded by VW Grant “New Functionalities of Semiconductor Nanocrystals by Controllable Coupling to Molecules”, BPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025)”, RFBR grant № 18-53-00035, RSF Foundation Project № 18-73-00234. (O.K.), and by European Union Grant 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Biocomputation” (E.Z.)

# **SURFACE PROPERTIES AND INTERFACE PHENOMENA IN NANOASSEMBLIES “QUANTUM DOT-ORGANIC DYE MOLECULES”<sup>1</sup>**

**E. Zenkevich<sup>1</sup>, T. Blaudeck<sup>2</sup>, C. von Borczyskowski<sup>3</sup>, D.R.T. Zahn<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus;*

*E-mail: [zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)*

<sup>2</sup>*Fraunhofer Institute for Electronic Nano Systems, 09126 Chemnitz, Germany;*

*E-mail: [thomas.blaudeck@main.tu-chemnitz.de](mailto:thomas.blaudeck@main.tu-chemnitz.de)*

<sup>3</sup>*Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany;*

*E-mail: [zahn@physik.tu-chemnitz.de](mailto:zahn@physik.tu-chemnitz.de)*

At present, nanostructured materials, such as semiconductor quantum dots (QD) and QD-based organic-inorganic nanoassemblies are effectively used in material science, sensorics and biomedicine. The science and technology of QDs and QD-based materials involve on every length scale, from the molecular to the macro, surface and interfacial phenomena that can be tuned by varying the surface and interfacial energy and by varying the specific chemical interactions and chemical groups populating such surfaces and interfaces. In fact, surface-mediated processes dictate the pathways and efficiencies of few the most interesting and potentially useful photophysical/photochemical phenomena observed for QDs. The main obstacle on the path to develop efficient QD-based nanomaterials is our limited understanding of QD surfaces, their interaction with attached functionalized organic molecules, and their impact on QD excited states relaxation, including charge or energy transfer between QDs and attached functionalized molecules.

The intention of this report is a comparative description of structural dynamics and exciton relaxation processes in QD-Dye nanoassemblies, which would be too early given some open problems as well as some specific structural aspects. We show that methods of optical spectroscopy (steady-state, time-resolved and single objects detection) are fundamental to furthering our understanding of the structural, organizational, and dynamic properties of QDs and QD-based nanoassemblies. A specific role of functionalized dye molecules (porphyrins and perylene diimides) in the nanoassembly formation and exciton relaxation dynamics is discussed. We demonstrate that the formation of QD-Dye nanoassemblies is in competition with TOPO and AM capping molecules exchange dynamics. Finally, we show that very few or even only one attached porphyrin molecule change the distribution and/or presence of dye related surface trap states considerably, and the “decoration” of QDs by dye molecules makes a phase transition of the QD capping ligand shell (at low temperatures) highly visible or even amplifies the phase transition. On the basis of these results, one could search functional nanocomposites for possible application in various fields of nanoscience and nanotechnology.

---

<sup>1</sup> *This work was funded by Volkswagen Foundation (Project “New Functionalities of Semiconductor Nanocrystals by Controllable Coupling to Molecules”), BPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025)”, and by European Union (Grant 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Biocomputation”, E.Z.)*

# ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ: ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ<sup>1</sup>

Э.И. Зенькевич, М.А. Степанов, С.М. Качан

*Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Belarus;  
E-mail: [zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)*

Развитие перспективных направлений в нанотехнологиях возможно лишь на основе детального экспериментального и теоретического анализа физико-химической природы межхромоморфных взаимодействий в объектах различной морфологии. В этом плане несомненный интерес представляют тетра-пиррольные макроциклы с варьируемой структурой, характеризующиеся набором электронных состояний различной мультиплетности. Это определяет многообразие возможных механизмов фотоиндуцированных процессов (прежде всего, безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, БПЭ, и фотоиндуцированного разделения зарядов), протекающих с участием данных соединений.

В докладе представлен анализ закономерностей и механизмов БПЭ с участием синглетных и триплетных состояний тетрапиррольных макроциклов, начиная от растворов и заканчивая сложными структурно-организованными гетерогенными наноансамблями. Обосновано, что в вязких растворах хлорофилла и его аналогов вплоть до расстояний  $R \sim 1.5$  нм ( $C \sim 10^{-1}$  М) БПЭ количественно описывается в рамках модели колебательно-релаксационного индуктивно-резонансного переноса энергии с участием синглетных состояний. В условиях неоднородного уширения электронных уровней при  $C \geq 10^{-3}$  М проявляется направленный БПЭ по мономерам от сольватов с высокими значениями частоты электронного перехода к сольватам с ее низким значением. Такой процесс БПЭ был также обнаружен методами селективной лазерной спектроскопии для этанбиспорфиринов при  $1.8 \div 10$  К. В растворах хлорофилла при  $C > 10^{-2}$  М и мощном лазерном возбуждении обнаружен индуктивно-резонансный синглет-триплет-триплетный БПЭ, обусловленный перекрытием спектров Т-Т поглощения молекул D и A. Показано также, что в химических димерах циклопентанпорфиринов реализуется обменно-резонансный БПЭ с участием триплетных состояний D и A. Наконец в условиях сильной электрон-фононной связи, характерной для упорядоченных полимерных агрегатов хлорофилла и его аналогов в растворах и на гетерогенных поверхностях раздела, обнаруженные закономерности БПЭ описываются в рамках модели некогерентной «горячей» миграции в ходе колебательной релаксации при отсутствии динамической корреляции между D и A.

---

<sup>1</sup>Финансовая поддержка: ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций (2021-2025)» и Грант Евросоюза № 732482 “Bio4Comp - Parallel Network-Based Biocomputation”.

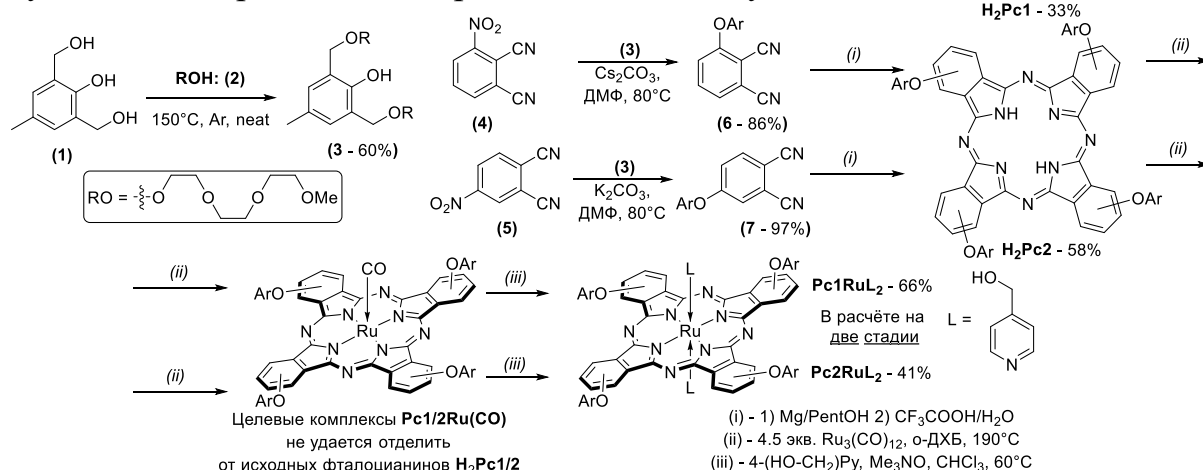
# СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-*p*-КРЕЗОЛА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ<sup>1</sup>

А.П. Кройтор<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<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> Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия; E-mail: [andreykroytor96@gmail.com](mailto:andreykroytor96@gmail.com)

<sup>2</sup> Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Неагрегирующие водорастворимые фталоцианины с объёмными гидрофильными группами являются перспективными фотосенсибилизаторами для антибактериальной фотодинамической терапии. Введение рутения в полость макроцикла может улучшить свойства фотосенсибилизатора за счёт эффекта тяжёлого атома, а дополнительным фактором, препятствующим агрегации может стать введение дополнительных аксиальных лигандов [1,2]. В данной работе предложен метод синтеза новых фталоцианинов рутения, для которых в качестве универсально синтетического предшественника был использован 2,6-бис-(гидроксиметил)-*p*-крезол **1**, спиртовые группы которого были заменены на фрагменты монометилового эфира триэтиленгликоля **2**. Фталоцианины **H<sub>2</sub>Pc1,2**, синтезированные по представленной схеме, далее вводились в реакцию с карбонилем рутения в кипящем дихлорбензоле с образованием карбонильных комплексов **Pc1,2Ru(CO)**, взаимодействием которых с триметиламинооксидом в присутствии 4-гидроксиметилпиридина **L** были получены комплексы **Pc1,2RuL<sub>2</sub>**.



Полученные комплексы **Pc1,2RuL<sub>2</sub>** растворимы в воде и в ДМСО, где по данным ЭСП они находятся мономерном состоянии. Оба комплекса способны сенсibilизировать генерацию <sup>1</sup>O<sub>2</sub> в ДМСО с квантовым выходом 10%.

[1] J. T. Ferreira et. al., J. Mater. Chem. B. 5, 2017, 5862–5869.

[2] J.T. Ferreira et. al., A Eur. J., 2019, 1789–1799.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-13-00410 и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы.

# ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ АМФИФИЛЬНЫХ ХЛОРИНОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С КАТИОННЫМИ И ЦВИТТЕР-ИОННЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ФДТ <sup>1</sup>

Д.Р. Каримов, Н.В. Кукушкина, А.Е. Ковалев,  
А.А. Рогожникова, Д.Б. Березин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт макрогетероциклических соединений*  
153012, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7; E-mail: [berezin@isuct.ru](mailto:berezin@isuct.ru)

Несмотря на успехи, достигнутые в клинической фотодинамической терапии (ФДТ) [1, 2], существует ряд серьезных недостатков используемых на практике фотосенсибилизаторов (ФС), например, невысокая избирательность их накопления в опухолевых клетках и(или) неспособность инактивировать грамотрицательную патогенную микрофлору.

Селективность накопления ФС можно повысить, используя особенности метаболизма малигнизированных и/или микробных клеток. Так, опухоли имеют тенденцию аккумулировать ряд веществ, необходимых для их быстрого роста – некоторые гетероциклы, сахара, а также аминокислоты [3].

Введение в молекулы ФС катионных групп не только повышает их растворимость в биожидкостях и способствует росту тропности макроциклов к микробным клеткам, включая антибиотикорезистентные штаммы бактерий, но и благоприятствует проникновению ФС через клеточные мембраны [4].

Производные хлорина  $e_6$  и других доступных ФС, полученных из природных источников [5, 6], показали свою высокую перспективность для целей ФДТ. Нами были применены основные известные подходы к синтезу конъюгатов гидрофобных и гидрофильных производных хлорина  $e_6$  с аминокислотами L-аргинином и L-лизином. Наиболее эффективным оказался «метод активированных эфиров» с применением N-гидроксисукцинимидного эфира карбоксильного производного хлорина  $e_6$  (NHS-эфир Chl-COOH), позволяющий отказаться от введения в реакционную смесь активаторов COOH-группы, а также избежать дополнительных стадий введения/снятия защиты аминокислотных групп. Рассмотрены подходы к синтезу водорастворимого за счет катионной группы конъюгата «хлорин  $e_6$  - аргинин». Более подробно результаты описаны в докладе.

[1] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya, et al., *Macroheterocycles*, **2020**. 13(4), 311-467.

[2] А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина, Противоопухолевая и анти-микробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Москва: Ларго, **2020**. 108 с.

[3] G. Kulcsar, *Cancer Det. Prev. (S)*, **2004**. 177-178.

[4] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, E.A. Venediktov, T.V. Kudayarova, S.O. Kruchin, D.B. Berezin, *Dyes Pigm.*, **2018**. 149, 553-559.

[5] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, et al. *J. Chem. Thermodyn.*, **2015**. 83, 104-109.

[6] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, et al. *J. Chem. Thermodyn.*, **2015**. 89, 123-126.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00398).

# УПРАВЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ АТОМА НИКЕЛЯ ПУТЕМ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СБОРКИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА<sup>1</sup>

Д.С. Куцыбала<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, А.П. Кройтор<sup>1</sup>, А.А. Дмитриенко<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, Ю.Ю. Енакиева<sup>1</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</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> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31

Спиновый кроссовер, индуцированный изменением координационного числа атома никеля (II) в молекуле тетрафинилпорфирина при аксиальной координации, вызывает интерес исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В большинстве случаев для реализации этого эффекта требуются достаточно сложные синтетические манипуляции или высокие избыточные концентрации экстралигандов.

В данной работе показано, что эффект спин-кроссовера может быть реализован в молекулах тетрафинилпорфирина никеля, NiTPP, на границе раздела воздух/вода при сжатии смешанного ленгмюровского монослоя этого комплекса с фталоцианина-

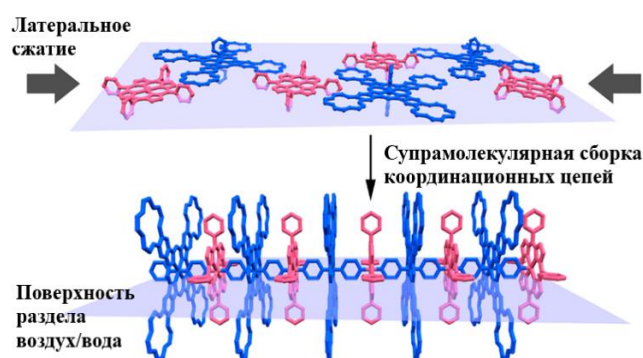


Рис. 1 – Предполагаемая супрамолекулярная сборка NiTPP и CRPcRu(Pyz)<sub>2</sub> в смешанном монослое Ленгмюра при его латеральном сжатии.

ванного таким образом монослоя происходит образование координационных связей между никелевым металлоцентром и пиразиновыми заместителям рутениевого комплекса. Факт переключения порфирина никеля (II) из низкоспинового состояния в высокоспиновое путем принудительного координационного связывания с экстралигандами был зафиксирован с помощью *in situ* спектроскопии поглощения при отражении.

том рутения, CRPcRu(py<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, содержащим два аксиальных пиразиновых лиганда. Краун-фталоцианинат рутения, диаметр гидрофобной части молекулы которого практически совпадает с аналогичным диаметром тетрафинилпорфирина никеля, использовался для выравнивания положений металлоцентров порфиринового и фталоцианинового комплексов на координационной «оси» Ni – Ru – Ni на межфазной границе.

При латеральном сжатии сформиро-

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Образования Российской Федерации (грант 075-15-2020-782).

# «МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНДУСТРИЯ» КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ БИОТЕСТИРОВАНИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АПИКАЛЬНО-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ МОНО-, ДИ- И ТРЕХРЕБЕРНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАХЛОРОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С $S_2$ - И $O_2$ -АЛИЦИКЛИЧЕСКИМ(-И) РЕБЕРНЫМ(-И) ФРАГМЕНТОМ(-АМИ)<sup>1</sup>

И.П. Лимарев<sup>1,2</sup>, Г.Е. Зелинский<sup>1,2</sup>, А.С. Белов<sup>2</sup>, А.В. Вологжанина<sup>2</sup>,  
Е.Г. Лебедь<sup>2</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект, 31;

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Москва, ул. Вавилова, 28  
E-mail: Limarev.1995@mail.ru

Клатрохелаты переходных металлов (макрополициклические комплексы, инкапсулированный ион металла которых находится внутри трехмерной полости клеточного лиганда [1]), их олиго- и поликлатрохелатные аналоги и их производные обладают необычными химическими и физическими свойствами, включая беспрецедентную кинетическую, термодинамическую, термическую и фотохимическую устойчивость даже в экстремальных условиях (в частности, в среде сильных Н-кислот), а также проявили значительную и селективную биоактивность по отношению к ряду важнейших биологических систем. Нуклеофильное замещение по схеме 1 апикально-функционализированных гексахлороклатрохелатов железа(II), как реакционноспособных макробициклических молекулярных платформ [2], под действием анионных производных алифатических (1,2-этандитиол и *n*-бутантиол) и ароматических (пирокатехин и 1,2-бензолдитиол) нуклеофилов в зависимости от условий проведения реакции привела к моно-, ди- и трёхребернозамещённым клатрохелатным продуктам с шестичленным(-и) алкил- и арилсульфидным(-и) реберным(-и) заместителем(-ями) в их хелатирующих  $\alpha$ -диоксиматных фрагментах. Установлено, что природа этих макробициклических продуктов зависит от температуры и мольного соотношения реагентов – гексахлороклатрохелатного предшественника и динуклеофила. В частности, дисульфидные клеточные комплексы были получены при низких температурах ( $-5 \div 0^\circ\text{C}$ ), их тетрасульфидные аналоги преобладали при комнатной температуре, а трёхреберно-замещённые клеточные комплексы были получены в кипящем растворителе под действием избытка  $S_2$ -динуклеофила.

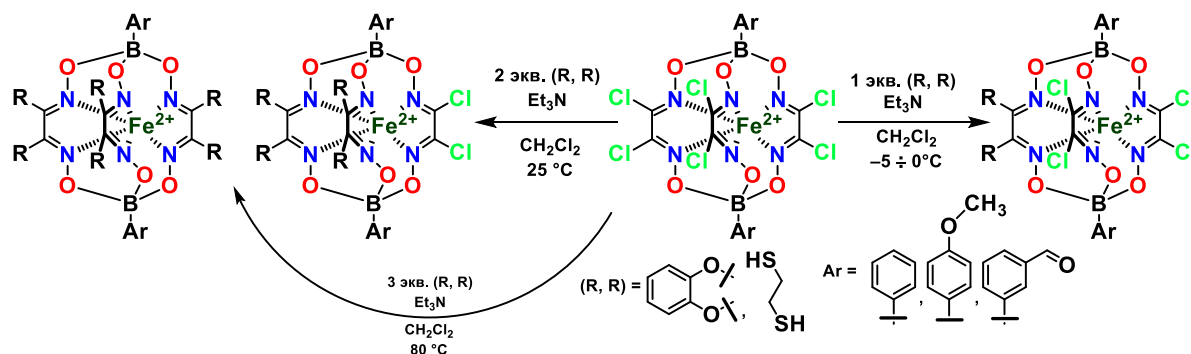


Схема 1

Состав и строение полученных клеточных комплексов железа(II) были установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

[1] Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R. Krämer, *Cage metal complexes: clathrochelates revisited*, Springer, Heidelberg, 2017  
[2] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, I.G. Belaya, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, *New J. Chem.*, 2018, 42, 56–66.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-00300).

# ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ХЛОРИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАТИОННЫЕ И НЕИОНОГЕННЫЕ ГРУППЫ<sup>1</sup>

Ф.К. Моршне<sup>1,2</sup>, Н.Л. Смирнова<sup>2</sup>, Н.В. Кукушкина<sup>1</sup>, И.С. Худяева<sup>3</sup>,  
Д.В. Белых<sup>3</sup>, Д.Б. Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский проспект, 7

<sup>2</sup>Объединенный физико-химический центр растворов, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Академическая улица, 1;  
E-mail: [morshnevphilipp@gmail.com](mailto:morshnevphilipp@gmail.com)

<sup>3</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Оценка квантового выхода синглетного (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) и других активных форм кислорода потенциальными сенситизаторами для фотодинамической терапии (ФДТ) является основополагающей процедурой, имеющей принципиальное значение [1-5].

Нами в настоящей работе определены квантовые выходы <sup>1</sup>O<sub>2</sub> для ряда потенциальных фотосенситизаторов на основе хлорина e<sub>6</sub> с помощью метода химических ловушек в 1-октаноле, как среде, моделирующей свойства клеточных мембран [6, 7]. Установлены основные причины изменения величин квантовых выходов, среди которых внутримолекулярный перенос заряда в составе конъюгата ФС, вызывающий снижение величины, а также наличие в составе молекулы пигмента некоторых ионов, например, иодид-ионов, вступающих в реакцию с синглетным кислородом с образованием более реакционноспособных в реакции окисления ловушки пероксиодид-ионов [8]. Полученные результаты и возможные механизмы процессов рассматриваются в докладе.

[1] J.M. Dabrowski, *Adv. Inorg. Chem.*, **2017**. 70, 343-394.

[2] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, et al. *Dyes Pigm.* **2018**. 149, 553-559.

[3] M. Caterino, F. D'Aria, A.V. Kustov, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, O.M. Starseva, D.B. Berezin, Ya.I. Pylina, T.V. Usacheva, et al. *Inter. J. Biol. Macromol.* **2020**, 145, 244-251.

[4] D.B. Berezin, D.R. Karimov, E.A. Venediktov, et al., *Macroheterocycles*, **2015**. 8, 384-388.

[5] A.V. Kustov, D.V. Belykh, O.M. Startseva, S.O. Kruchin, E.A. Venediktov, D.B. Berezin, *Pharm. Anal. Acta.*, **2016**. 7, 480-484.

[6] A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, *J. Chem. Thermodyn.* **2017**. 115, 302-306.

[7] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, M.B. Berezin, *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, 89, 123-126.

[8] M.R. Hamblin, *Expert Review of Anti-infective Therapy*, **2017**. 15, 1059-1069.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-03-00153 (а) и 20-53-00038 (Бел а)).

# ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ДЛЯ ОЦЕНКИ РАДИОЧАСТОТНОГО ИЛИ ИНДУЦИРОВАННОГО СВЕТОМ ЛОКАЛЬНОГО НАГРЕВА С ПОМОЩЬЮ ЗОНДОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ 3d- ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1</sup>

Бабайлов С.П.<sup>1</sup>, Сейтказина К.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, просп. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090, Российская Федерация.

e-mail: [babajlov@niic.nsc.ru](mailto:babajlov@niic.nsc.ru)

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Пирогова 1, Новосибирск, 630090, Российская Федерация.

Нами предложено использовать парамагнитные комплексы 3d- и 4f-элементов в качестве ЯМР/МРТ зондов не только для стационарного 3D мониторинга температуры тела человека или животных (для диагностики заболеваний) [1], но и для оценки локального увеличения температуры в результате радиочастотного воздействия на раствор парамагнитных комплексов в квази-стационарных условиях. Методически это использование основано на существенных парамагнитных металл-индуцированных химических сдвигах (ПМИХС) в спектрах ЯМР.

Например, в результате *in vitro* экспериментального исследования комплексов  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$  зарегистрировано изменение ПМИХС сигналов групп  $-\text{CH}_2$  на более, чем 3 м.д., после применения импульсного декаплинга на протонах в квази-стационарных условиях. Это соответствовало нагреву, при котором температура увеличивается более, чем на  $\Delta T = 1.5$  К. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве зондов комплексов  $[\text{Co}(\text{DTPA})]^{3-}$ , а импульсный локальный нагрев осуществлялся либо с помощью радиочастотного импульса, либо импульсного светового воздействия от агронового лазера.

Полученные результаты и разрабатываемые подходы могут помочь в контроле радиочастотного нагрева в ходе непосредственных *in vivo* МРТ исследований животных и человека. Что имеет важное значение, т.к. радиочастотный нагрев является основным параметром для оценки безопасности тех или иных протоколов МРТ исследований. Кроме того, предлагаемые подходы могут быть перспективны для МРТ контроля локального нагрева при *in vivo* применении фотодинамической терапии или лазерной гипертермии, поскольку в ходе светового воздействия происходит аналогичный локальный нагрев тела животных или человека.

[1] S.P. Babailov, E.N. Zapolotsky, Polyhedron, V. 517, 2021, 120153.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).

# КРИТЕРИЙ ТОЧЕЧНОЙ АГЛОМЕРАЦИИ МИКРОПРОВОЛОК

Н.П.Ковалец, Ю.А.Филиппова, И.В.Разумовская<sup>1</sup>

*Московский педагогический государственный университет,  
Москва, Малая Пироговская, 1-1; E-mail: yufi26@list.ru*

Массивы металлических микро- и нанопроволок (НП) широко используются в электронике и биотехнологиях. В ряде сенсорных устройств перспективно применение отдельно расположенных вертикальных НП. Например, массив таких металлических проволок используется в качестве ГКР-подложек (ГКР - Гигантское Комбинационное Рассеяние). Наибольший эффект при этом достигается при точечной агломерации концов НП, где реализуется область локального увеличения электрического поля.

Мы получали массив металлических (Ag, Cu, Ni, Fe) НП методом шаблонного синтеза на базе трековых мембран. Во время удаления шаблона в жидкой среде с последующей сушкой проволоки могут группироваться, или слипаться концами, или оставаться изолированными. Результат зависит от параметров НП и расстояния между ними.

Проблема агломерации НП и их прилипания к поверхности представляет интерес и при создании микро- и наномеханизмов.

Для объяснения результатов эксперимента был предложен энергетический критерий, аналогичный критерию хрупкого разрушения Гриффита. Степень слипания (длина слипшейся части проволок) определяется конкуренцией упругой энергии изгиба проволок и их поверхностной энергии.

Мы рассмотрели частные случаи параллельных проволок на жесткой подложке и закрепленной проволоки вблизи вертикальной «стенки». Система находится на воздухе или в нейтральной среде, капиллярные эффекты отсутствуют. Сам подход носит общий характер и может быть использован при других вариантах агломерации. Для системы закрепленных параллельных НП формула для радиуса кривизны изгиба двух соседних слипшихся проволок содержит только значения модуля упругости  $E$ , поверхностного натяжения материала НП в среде  $\alpha$  и радиуса  $r$  проволок.

По значению  $R^*$  графическим методом находится не слипшаяся длина НП  $L^*$ .

Проволоки слипаются вблизи вершины, если их не слипшаяся длина  $L^*$ , соответствующая радиусу кривизны  $R^*$ , примерно равна всей длине  $L_0$ . Если  $L^* > L_0$ , слипания вообще не происходит. Результаты расчета показали хорошее соответствие с экспериментом.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена по теме Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9).

# РАЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПИРЕНИЛ-ИМИДАЗОПОРФИРИНОВОЙ ДИАДЫ НА НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

И.И. Шепелева<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, К.П. Бирин<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>1</sup>,  
С.Л. Селектор<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Ленинский проспект, 31 к. 4; E-mail: [shepelevairene@gmail.com](mailto:shepelevairene@gmail.com)

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

Нитроароматические соединения (НС) широко применяются в химической промышленности: в производстве пестицидов, красителей, пиротехники и лекарственных препаратов. В то же время высокоактивная химическая природа НС обуславливает их негативное влияние на окружающую среду: НС оказывают токсическое действие на живые организмы, а при определенных условиях легко детонируют. В последние десятилетия активно исследуются флуоресцентные сенсоры для НС. Особенно привлекательны радиометрические сенсоры, в которых обеспечивается внутренняя калибровка регистрируемого сигнала.

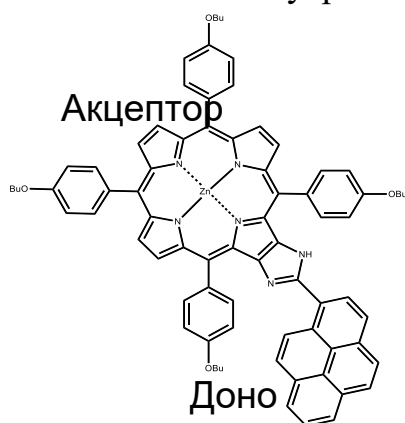


Рис.1 Структурная формула **Z**

В данной работе был изучен отклик нового цинкового комплекса пиренил-имидазо-порфирина **Z** (рис.1) на присутствие НС в растворе. Наличие двух флуорофорных единиц – пиреновой и тетрапиррольной – позволяет получать радиометрический сигнал, основанный на включении-выключении резонансного переноса энергии (RET) между этими двумя частями молекулы. Пиреновый фрагмент при этом выступает в роли рецептора, так как он способен взаимодействовать с НС, что должно приводить к изменению его флуоресценции. Обнаружено, что ожидаемого тушения пиреновой

флуоресценции за счет электростатического взаимодействия пирена с НС и, как следствие, ослабления RET с пиренового на порфириновый фрагмент не происходит. Напротив, при возбуждении системы в полосу поглощения пирена наблюдается рост интенсивности его флуоресценции, который при этом не ведет к разгоранию флуоресценции порфирина. По-видимому, такое нетипичное для RET-сенсора поведение диады связано с переориентацией пиренового фрагмента ортогонально по отношению к порфириновому макроциклу, которая происходит благодаря встраиванию молекул НС в гидрофобный карман, образованный имидазолилпиреновой и бутоксифенильной группами. В результате флуорофорные фрагменты в молекуле становятся фотофизически независимыми, а собственную флуоресценцию порфирина можно использовать в качестве внутреннего репера для определения радиометрического отклика.

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (грант № 075-15-2020-782).

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ И НА ПЛАЗМОННЫХ МЕТАПОВЕРХНОСТЯХ<sup>1</sup>

А.И. Аржанов<sup>1,2</sup>, Е.П. Кожина<sup>1</sup>, К.А. Магарян<sup>1</sup>, К.Р. Каримуллин<sup>1,2,3</sup>, А.В. Наумов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет, 119435, Россия, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 29; E-mail: [arzhanov.artiom@gmail.com](mailto:arzhanov.artiom@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт спектроскопии Российской академии наук, 108840, Россия, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 108840, Россия, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 11

Исследовано усиление сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) от полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) CdSe/CdS/ZnS (QDLight) на поверхности с дендритными наноструктурами.

Метаповерхности с дендритными наноструктурами, образующимися на вершинах серебряных нанопроволок изготовлены методом шаблонного синтеза на основе трековых мембран (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, с диаметром пор 100 нм и поверхностной плотностью пор  $10^8 \text{ см}^{-2}$  (производство ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна). Поры в ТМ электрохимически заполняли серебром, затем удаляли полимер, оставляя структуру с нанопроволоками. Были зарегистрированы спектры КРС дендритных метаповерхностей без КТ, а также в их присутствии. В спектрах обнаружены колебательные максимумы на частотах от 690 до 2000  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует фононному спектру ПЭТФ – материала, используемого для изготовления ТМ.

Две линии, зарегистрированные в низкочастотной части спектра КРС (200 – 300  $\text{см}^{-1}$ ), предположительно соответствуют сульфиду серебра, образовавшемуся на конечном этапе синтеза подложек.

Для исследуемой системы на основе анализа измеренных спектров КРС получены значения частоты и энергии локального фонона:  $\omega_{LO} = 302.87 \text{ см}^{-1}$  и  $E_{LO} = 37.57 \text{ мэВ}$ . Данные значения близки к тем, что были получены при измерениях низкочастотных спектров КРС для КТ CdSe/CdS/ZnS в матрице полиизобутилена, а также к значениям, полученным для КТ CdSe, синтезированных в жидкокристаллической матрице.

---

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника».*

# ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЗАПРЕЩЁННЫХ В СПОРТЕ СУБСТАНЦИЙ<sup>1</sup>

М.С. Хецева<sup>1</sup>, А.И. Аржанов<sup>1,2</sup>, И.Ю. Еремчев<sup>1,2,3</sup>, К.А. Магарян<sup>1</sup>, Н.А. Коверга<sup>1</sup>,  
Е.П. Кожина<sup>1,4</sup>, Д.Р. Курмалеев<sup>1</sup>, А.О. Тарасевич<sup>1,2</sup>, А.В. Наумов<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет,  
Москва, улица Малая Пироговская, 1; E-mail: [khetsseva.mar@gmail.com](mailto:khetsseva.mar@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, ул. Физическая 5

<sup>3</sup>ТОП ФИАН им. П.Н. Лебедева, Москва, Троицк, ул. Физическая 11

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт, Московская область,  
Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Для обнаружения и идентификации веществ, близких по структуре и свойствам, применяются различные оптико-спектральные инструменты, позволяющие измерять спектры поглощения, излучения (люминесценции), комбинационного рассеяния света. При этом различные техники делают возможным точное определение наличия искомого вещества в простых и сложных смесях, в том числе, в живых организмах. Среди широкого разнообразия различных приложений оптической спектроскопии одним из наиболее актуальных и востребованных может быть их использование в спорте для поиска в организме и пробах спортсмена субстанций и их метаболитов, признанных Всемирным антидопинговым агентством запрещенными<sup>1</sup>.

В настоящей работе обсуждаются возможности использования оптико-спектральных методов для идентификации запрещенных субстанций на примере получившего широкую известность вещества мельдоний, известного как лекарственный препарат «Милдронат», и относящегося к группе метаболических средств и гормонов. В эксперименте были проанализированы возможности различных техник: поглощение, люминесценция, Фурье-спектроскопия и комбинационное рассеяние света (КРС). Образцы были приготовлены путем нанесения капли водного раствора препарата «Милдронат» на разные типы подложек: стеклянные подложки, а также специально изготовленные наноструктурированные поверхности, на которых реализуется эффект гигантского КРС (SERS-метаповерхности)<sup>2,3</sup>.

Было продемонстрировано преимущество КРС для регистрации уникальных спектров (fingerprints), по которым возможна идентификация искомого вещества. Полученные в эксперименте спектры КРС (с лазерным возбуждением на длинах волн 452 и 581 нм)<sup>4</sup> были сравнены с немногочисленными литературными данными<sup>5</sup>. Также был проведен качественный сравнительный анализ результатов, полученных от образцов на серебряных метаповерхностях с нанопроволоками и дендритными наноструктурами, изготовленных методом шаблонного синтеза на основе трековых мембран (ТМ) из полиэтилентрифталата (ПЭТФ) (производство ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна).

1. World Anti-Doping Agency, World Anti-Doping Agency (WADA) International Standard Prohibited List 2021 (Accessed 20 August 2021), [https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/2021list\\_en.pdf](https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/2021list_en.pdf)

2. E.P.Kozhina et al. // Applied Sciences 2021.

3. E.P.Kozhina et al // Bulletin RAS: Physics, 84, 1465 (2020).

4. Е.П.Кожина // Фотоника 13, 40 (2019).

5. D.V.Shtansky et al // Beilstein J. Nanotechnol., 9, 880-889 (2018).

---

Работа выполнена в рамках Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника».

# ПОДЛОЖКИ С МАССИВОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК ДЛЯ SERS СПЕКТРОСКОПИИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

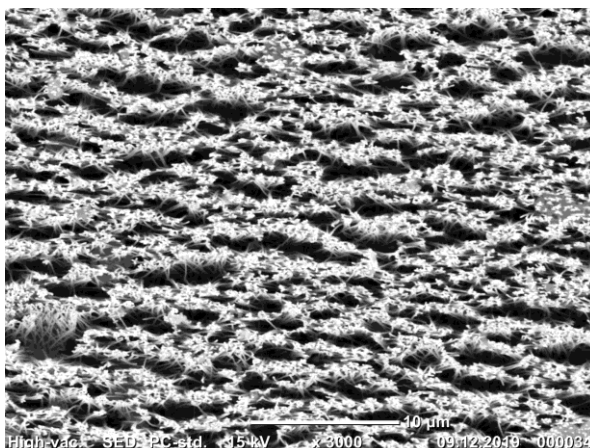
Е.П. Кожина<sup>1</sup>, С.А. Бедин<sup>1,2</sup>, А.В. Наумов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Московский педагогический государственный университет, Москва, М. Пироговская 29; E-mail: liza.kozhina.99@mail.ru*

<sup>2</sup> *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский пр. 59*

<sup>3</sup> *Институт спектроскопии РАН, Троицк, ул. Физическая, 5*

В нашей работе [1] мы показали возможности метода шаблонного синтеза для изготовления SERS активных подложек с ансамблем вертикально-стоящих нанопроволок (НП) на основе трековых мембран (ТМ). Этот метод позволяет не только варьировать плотность НП и их диаметр, но также и их длину. Было обнаружено, что за счет действия капиллярных сил близлежащие НП слипаются вершинами, образуя пучки. Количество НП в пучке зависит от их длины, а также влияет на особенность формирования «горячих точек» в точке контакта НП, что подтверждает наличие определённой длины НП для получения наибольшего усиления рамановского сигнала.



На данные подложки были адсорбированы молекулы фталоцианина. В результате регистрации SERS сигнала, было получено, что молекулы различно ориентированы по поверхности, что позволяет изучать спектры различных частей молекул. Обсуждаются способы анализа таких объектов.

[1] E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoynitsyn, V. P. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. V. Grigoriev, and A. V. Naumov, *Applied Sciences*, 11, 4 (2021).

---

Работа выполнена в рамках Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника».

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТАУТОМЕРИЗАЦИИ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАХ ФТАЛОЦИАНИНА В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ<sup>1</sup>

Н.А. Коверга<sup>1</sup>, А.О. Савостьянов<sup>1,2,3</sup>, К.А. Магарян<sup>1,2</sup>, А.В. Наумов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет, г. Москва, ул.

Малая Пироговская, 29/7

<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Ленинский  
проспект, 53

E-mail: na\_koverga@mpgu.org

Молекулярные переключатели – молекулы, способные к реверсивному переходу между двумя формами под внешним воздействием. Один из методов такого переключения – это фотоиндуцированная таутомеризация, наблюдающаяся в различных молекулах безметалльных фталоцианинов.

В работе исследованы новые молекулы фталоцианинов, представляющие широкий интерес для различных приложений в биофизике, тераностике, оптоэлектронике и смежных областях. Молекулы октацис(диизопропил-феноксифталоцианина исследовались методами оптической спектроскопии на стеклянной подложке, а также в различных полимерных матрицах (полиизобутилен, полиметилметакрилат/полиметакриловая кислота). В том числе, молекулы были высажены на полипропиленовые трековые мембраны с средним диаметром пор 0,24 мкм.

Были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции описываемых молекул. Спектры флуоресценции были измерены при возбуждении лазерным излучением различной мощности. Построены зависимости положения и интенсивности максимума в спектре флуоресценции от мощности лазерного излучения.

На основе полученных данных можно сделать вывод о наличии различных конформаций изучаемых молекул внутри матриц, а также о возникновении фотоиндуцированной таутомеризации. Благодаря данному процессу становится возможным использование исследуемых молекул в качестве молекулярных переключателей.

---

Работа выполнена в рамках Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника». Авторы благодарят чл.корр. Юлию Германовну Горбунову (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук) за предоставленные на исследования молекулы фталоцианинов.

# CHARACTERIZATION OF THE SURFACE OF POROUS MEDIA<sup>1</sup>

M.A. Domnina<sup>1,2,3</sup>, A.V. Golovanova<sup>1,2</sup>, A.I. Arzhanov<sup>1,2</sup>, A.M. Naumov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Spectroscopy Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk, Fizicheskaya st, 5;*

<sup>2</sup> *Moscow State Pedagogical University, Moscow, Malaya Pirogovskaya st., 1;*

<sup>3</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudnyy, Institutskiy per., 9;  
E-mail: domnina.ma@phystech.edu*

Modern physics and technology mainly uses nanostructured materials and objects. In particular, porous materials are of great importance in various fields of science. Track-etched membranes (TEM) are promising materials and offer advantages over conventional membranes due to their well-defined structure. Their pore size, shape and density can be changed in a controlled manner to obtain a membrane with the desired transport and retention characteristics. The use of heavy ion accelerators made it possible to vary the velocity of track-forming particles, the angular distribution of pore channels, and the length of the pores. The pore shape can be cylindrical, conical, funnel-shaped, or cigar-shaped as desired. This requires the development of new methods for high-speed non-destructive characterizing and studying of structure and surface of TEM: optical microscopy, probe fluorescence nanoscopy, electron microscopy, atomic force microscopy (AFM). In this work, we propose a method for detecting and determining defective pores in TEM. Track membranes with different pore diameters were investigated and images of their surface were obtained using AFM. To obtain a height map of the samples, measurements were carried out in a semi-contact scanning mode. The optimal scanning modes were selected for the samples to avoid the appearance of various artifacts (blur, noise). To obtain statistics on the pore density distribution (the minimum distance for pore pairs), measurements were performed in a scanning area of 20 by 20  $\mu\text{m}$ , 256 by 265 points with a step of 80 nm and a scanning frequency of 0.5 Hz per slice to visualize a large number of pores. The PET sample with pore diameter 1  $\mu\text{m}$ , the PC sample with pore diameter 400 nm, the PP with pore diameter 240 nm were investigated in this work. 230 pores were found (marked with red dots), and the percentage of defective pores (adhered pores) of 14 pieces (about 16%) was recovered. The main criteria for the defectiveness of pores were large pore diameter (deviation by more than  $\sigma$  from the average pore size in the distribution) and close arrangement of pairs of pores to each other, comparable to the size of the scanning step. These data can be obtained from statistics on the distribution of minimum distances and pore diameters. The used algorithm for processing AFM images made it possible to exclude defective pores, as well as to determine their percentage in the sample relative to the total number of pores.

---

<sup>1</sup> *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-02-00871).*

# СТАТЬИ ПО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА "ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ"(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коннова Г.Н., Боганова Л.И.

*Институт органической химии им. химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: izvan@ioc.ac.ru*

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" основан в 1936 г. и с 1952 г. переводится на английский язык. В настоящее время издание английской версии журнала «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляет издательство Springer and Business Media, Inc. Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)), англоязычная – на сайте Springer (<https://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SciSearch, SCOPUS, CAS, ChemWeb и другими научными базами данных. Импакт-фактор журнала составляет 1.062 за 2019 г. В редколлегию журнала и в международный редакционный совет входят всемирно известные ученые. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2-4 месяца.

В настоящее время одним из приоритетных направлений деятельности журнала является повышение наукометрических показателей авторов и российских научных организаций. В этой связи редколлегия журнала призывает авторов активно ссылаться на свои статьи и статьи своих российских коллег, опубликованные в журналах (особенно российских) в течение последних двух лет, следующих за годом публикации, поскольку этот период оказывает наибольшее влияние на наукометрические показатели.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе химию координационных соединений, металлокомплексный катализ, супрамолекулярную химию, химию материалов. Журнал выпускает специализированные номера, в частности по материалам конференций. Редакция журнала приглашает участников VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» принять участие в подготовке специализированного выпуска журнала, представив интересный материал, не опубликованный ранее и отражающий фундаментальные исследования в химии координационных соединений и междисциплинарных областях. Рукописи следует направлять в редакцию журнала по адресу: [incoming@ioc.ac.ru](mailto:incoming@ioc.ac.ru); тел. редакции: +7(499) 137-6997.

# **АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

|                             |                        |                                    |                |
|-----------------------------|------------------------|------------------------------------|----------------|
| Arzhanov A.I. ....          | 99                     | Боганова Л.И. ....                 | 100            |
| Blaudeck T. ....            | 84, 85                 | Борулева Е.А. ....                 | 65             |
| Borczykowski C. von. ....   | 83, 84, 85             | Бунин Д.А. ....                    | 30, 58         |
| Bunin D.A. ....             | 59                     | Бурилов В.А. ....                  | 8, 74          |
| Domnina M.A. ....           | 99                     | Буш А.А. ....                      | 31             |
| Dzhagan V. ....             | 82                     | Вацадзе С.З. ....                  | 12             |
| Golovanova A.V. ....        | 99                     | Волкова Ю.А. ....                  | 37             |
| Gorbunova Y.G. ....         | 59                     | Волобаев А.А. ....                 | 66             |
| Kachan S. ....              | 83                     | Вологжанина А.В. ....              | 90             |
| Koifman O. ....             | 84                     | Володина А.А. ....                 | 74             |
| Kulikova O. ....            | 84                     | Волостных М.В. ....                | 67             |
| Mack J. ....                | 59                     | Волошин Я.З. ....                  | 17, 57, 60, 90 |
| Martynov A.G. ....          | 59                     | Вукайлович К. ....                 | 33, 49         |
| Naumov A.M. ....            | 99                     | Гарипова Р.И. ....                 | 74             |
| Ndebele N. ....             | 59                     | Герасимова Т. ....                 | 46             |
| Nyokong T. ....             | 59                     | Голубев Д.В. ....                  | 31             |
| Raievska O. ....            | 82                     | Горбачев И.А. ....                 | 68             |
| Selyshchev O. ....          | 82, 84                 | Горбунова Ю.Г. 14, 30, 32, 34, 50, |                |
| Sheinin V. ....             | 84                     | 51, 58, 67, 76, 77, 87, 89, 94     |                |
| Stepanov M. ....            | 83                     | Горлов М.В. ....                   | 45             |
| Stroyuk O. ....             | 82                     | Горшкова А.С. ....                 | 31             |
| Zahn D.R.T. ....            | 82, 84, 85             | Грузнов Д.В. ....                  | 70             |
| Zenkevich E. ....           | 82, 83, 84, 85         | Грузнова О.А. ....                 | 70             |
| Абакумов М.А. ....          | 41                     | Гулакова Е.Н. ....                 | 41             |
| Агеева Т.А. ....            | 31                     | Далингер А.И. ....                 | 12             |
| Акинфиев Н.Н. ....          | 19                     | Дмитриенко А.А. ....               | 89             |
| Александрова А.В. ....      | 29, 37                 | Дороватовский П.В. ....            | 51             |
| Антина Е.В. ....            | 72                     | Доронин А.А. ....                  | 70             |
| Антипин И. ....             | 46                     | Дудкин С.В. ....                   | 17, 57, 60     |
| Антипин И.С. ....           | 8, 52, 74              | Ельцов И.В. ....                   | 27             |
| Аржанов А.И. ....           | 95, 96                 | Енакиева Ю.Ю. ....                 | 89             |
| Арсланов В.В. ....          | 9, 29, 62              | Еремчев И.Ю. ....                  | 96             |
| Бабайлов С.П. ....          | 14, 28, 79, 92         | Ермакова Е.В. ....                 | 9, 61, 62      |
| Бакиров А.В. ....           | 29                     | Ефимова А.С. ....                  | 63             |
| Бедин С.А. ....             | 97                     | Заполоцкий Е.Н. ....               | 14, 28         |
| Белов А.С. ....             | 17, 57, 90             | Захаров М.С. ....                  | 80             |
| Белова С.А. ....            | 17, 57                 | Зелинский Г.Е. ....                | 90             |
| Белых Д.В. ....             | 15, 91                 | Зенькевич Э.И. ....                | 86             |
| Березин Д.Б. ...            | 15, 35, 36, 38, 88, 91 | Зорин В.П. ....                    | 15, 35         |
| Бессмертных-Лемен А.Г. .... | 61, 62                 | Зорина Т.Е. ....                   | 15, 35         |
| Бирин К.П. ....             | 94                     | Иванова С.С. ....                  | 40             |

|                          |                                            |                       |                            |
|--------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Иванова Э.А. ....        | 64                                         | Марфин Ю.С. ....      | 43                         |
| Калинин М.А. ....        | 12                                         | Матюшенкова В.М. .... | 37                         |
| Каримов Д.Р. ....        | 88                                         | Медведько А.В. ....   | 12                         |
| Каримуллин К.Р. ....     | 95                                         | Медянцев Е.С. ....    | 73                         |
| Карпова Е.А. ....        | 45                                         | Миронов А.Ф. ....     | 48                         |
| Качан С.М. ....          | 86                                         | Миронов И.В. ....     | 28                         |
| Киракосян Г.А. ....      | 14, 30, 32                                 | Миронова Д.А. ....    | 74                         |
| Киреев В.В. ....         | 45                                         | Мовчан Т.Г. ....      | 77                         |
| Клименко И.В. ....       | 71, 72, 78                                 | Моллаева М.Р. ....    | 75, 81                     |
| Клименко М.С. ....       | 72                                         | Моршнев Ф.К. ....     | 15, 35, 38, 91             |
| Клюев А.Л. ....          | 21                                         | Муравьев А. ....      | 46                         |
| Ковалев А.Е. ....        | 88                                         | Муравьев А.А. ....    | 8                          |
| Ковалец Н.П. ....        | 93                                         | Наговицын И.А. ....   | 65                         |
| Коверга Н.А. ....        | 96, 98                                     | Наумов А.В. ....      | 95, 96, 97, 98             |
| Кожина Е.П. ....         | 95, 96, 97                                 | Нефедов С.Е. ....     | 11                         |
| Койфман О.И. ....        | 31                                         | Никольская Е.Д. ....  | 75, 81                     |
| Коковкин В.В. ....       | 28                                         | Овсянников А.С. ....  | 52                         |
| Колесов В.В. ....        | 68                                         | Ольхов А.А. ....      | 66                         |
| Коломейчук Ф.М. ....     | 32, 50, 51                                 | Павлов А.А. ....      | 47                         |
| Коннова Г.Н. ....        | 100                                        | Павлова М.А. ....     | 48                         |
| Коновалова Н.В. ....     | 18                                         | Панченко П.А. ....    | 39, 48                     |
| Котенев В.А. ....        | 24                                         | Пахомов Г.Л. ....     | 20                         |
| Красносельская Е.Н. .... | 33                                         | Печникова Н.Л. ....   | 38                         |
| Кройтор А.П. ....        | 34, 87, 89                                 | Плотникова Е.В. ....  | 77                         |
| Ксенофонтов А.А. ....    | 72                                         | Половкова М.А. ....   | 14, 30, 32, 51, 76, 77     |
| Кузнецова А.Н. ....      | 60                                         | Поляков Н.А. ....     | 21                         |
| Кузнецова И.Е. ....      | 68                                         | Полякова А.С. ....    | 39                         |
| Кукушкина Н.В. ....      | 15, 35, 88, 91                             | Попов А.А. ....       | 66                         |
| Курмалеев Д.Р. ....      | 96                                         | Притьмов Д.А. ....    | 48                         |
| Кустов А.В. ....         | 15, 38                                     | Пыхтин Е.О. ....      | 78                         |
| Куцыбала Д.С. ....       | 10, 89                                     | Разумовская И.В. .... | 93                         |
| Лебедь Е.Г. ....         | 90                                         | Райтман Е.В. ....     | 49                         |
| Лимарев И.П. ....        | 90                                         | Райтман О.А. ....     | 33, 43, 49                 |
| Лихонина А.Е. ....       | 36                                         | Рогожникова А.А. .... | 36, 88                     |
| Лобанов А.В. ....        | 16, 65, 66, 70, 71, 72, 75, 78, 80, 81     | Рубцова Н.А. ....     | 70                         |
| Лобова Н.А. ....         | 73                                         | Румянцева В.Д. ....   | 31                         |
| Любимов А.В. ....        | 33, 49                                     | Рычихина Е.Д. ....    | 40                         |
| Магарян К.А. ....        | 95, 96, 98                                 | Савостьянов А.О. .... | 98                         |
| Майдан А.Н. ....         | 21                                         | Сайфутярова А.Э. .... | 41                         |
| Макаров В.В. ....        | 35                                         | Сафонова Е.А. ....    | 32, 34, 50, 51, 58, 76, 87 |
| Мартынов А.Г. ....       | 14, 30, 32, 34, 51, 58, 76, 77, 87, 89, 94 | Сачков Ю.И. ....      | 40                         |

|                       |                    |                                     |        |
|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|--------|
| Сейтказина К.С.....   | 92                 | Фёдорова О.А. ....                  | 63     |
| Селектор С. ....      | 46                 | Филатов Д.М.....                    | 57     |
| Селектор С.Л.....     | 10, 29, 37, 89, 94 | Филиппова Ю.А. ....                 | 93     |
| Селютина О.Ю.....     | 79                 | Фомичев В.В.....                    | 31     |
| Синельщикова А.А..... | 67                 | Хецева М.С. ....                    | 96     |
| Синельщикова А.А..... | 32, 51             | Худяева И.С.....                    | 91     |
| Смирнов А.В. ....     | 68                 | Цветков В.Б.....                    | 41     |
| Смирнова Н.Л. ....    | 38, 91             | Цивадзе А.Ю.....                    | 67     |
| Сокол М.Б.....        | 75, 81             | Цивадзе А.Ю.7, 30, 32, 34, 50, 51,  |        |
| Соколов М.Н. ....     | 67                 | 58, 76, 77, 87, 89                  |        |
| Соловьева С.....      | 46                 | Чернышева А.И. ....                 | 45     |
| Соловьева С.Е. ....   | 8, 52              | Чиркина М.В.....                    | 75, 81 |
| Степанов М.А. ....    | 86                 | Чмелюк Н.С. ....                    | 41     |
| Стужин П.А.....       | 20                 | Чудинова Г.К. ....                  | 65     |
| Султанова Э.Д.....    | 74                 | Чуйков И.П. ....                    | 28     |
| Сультимова Н.Б. ....  | 78                 | Шакирова О.Г.....                   | 28     |
| Тарасевич А.О.....    | 96                 | Шапагин А.В. ....                   | 22     |
| Тертышная Ю.В.....    | 80                 | Шепелева И.И.....                   | 94     |
| Токарев С.Д.....      | 53                 | Шокуров А.В.10, 29, 32, 37, 62, 89, |        |
| Трусова Е.А.....      | 71                 | 94                                  |        |
| Тюбаева П.М.....      | 66                 | Шпотя В.А. ....                     | 73     |
| Тюрин Д.Н.....        | 24                 | Шухто О.В. ....                     | 35     |
| Усольцев С.Д. ....    | 43                 | Щербина М.А. ....                   | 29     |
| Устимова М.А.....     | 44, 63             | Яббаров Н.Г. ....                   | 75, 81 |
| Федоров Ю.В. ....     | 39, 41, 44, 53     | Якупов А. ....                      | 46     |
| Федорова О.А.....     | 39, 41, 44, 48, 53 |                                     |        |

# СОДЕРЖАНИЕ

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| Пленарные лекции.....    | 5   |
| Устные доклады.....      | 25  |
| Стендовые доклады.....   | 55  |
| Авторский указатель..... | 101 |

VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» посвященная ГОДУ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ в РОССИИ, Школа-семинар для молодых ученых «Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно-резонансной томографии и ЯМР спектроскопии» 20 – 24 сентября 2021 г. Туапсе. 106 с.

Сборник тезисов докладов и сообщений выпущен при поддержке сборник тезисов выпущен при поддержке гранта РФФИ 20-63-46026

ISBN 978-5-6045814-7-6

Сборник тезисов докладов  
Под редакцией Райтмана О.А., Хасбиуллина Р.Р.



© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, 2021

© Авторы, 2021

«Изд. КарниПро», 2021

Дизайн и компьютерная верстка  
Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.