

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Научно-исследовательский институт макроретероциклических соединений ИГХТУ  
Российская академия наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

# XV Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-15)

## XIV Школа молодых ученых по химии порфиринов и родственных соединений



# МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

24 – 29 июня 2024 г.

<https://conf.isuct.ru/ICPC15>

г. Иваново

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Научно-исследовательский институт макрогетероциклических  
соединений ИГХТУ  
Российская академия наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева

**XV Международная конференция  
«Синтез и применение порфиринов  
и их аналогов» (ICPC-15)**

**XIV Школа молодых ученых стран СНГ  
по химии порфиринов и родственных  
соединений**

24 – 29 июня 2024 года

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

Иваново  
2024

Материалы XV Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-15) и XIV Школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. 24 – 29 июня 2024 г. Иваново: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2024. – 176 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов XV Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-15) и XIV Школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, прошедших с 24 по 29 июня 2024 г. в Иваново.

*Тезисы опубликованы в авторской редакции.*

© ФГБОУ ВО Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 2024

# **Пленарные доклады**



## ПОРФИРИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ

**Белецкая И.П.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет Москва, Россия*

*E-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

В докладе будут рассмотрены реакции образования в порфиринах новых связей С-С, С-N и С-P, в том числе олигомерных, с применением катализа комплексов переходных металлов. Показана также будет перспектива применения металл-порфиринов в качестве катализаторов получения циклических карбонатов и поликарбонатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).*

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОСНОВЫ ДЕЙСТВИЯ НАНОФОТОТЕРАНОСТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО РЯДА

**Горбунова Ю.Г.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

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

*E-mail: yulia@igic.ras.ru*

В основе метода фотодинамической терапии лежит использование фотосенсибилизаторов, способных к селективному накоплению в опухолевых клетках и генерации цитотоксичного синглетного кислорода под действием света. Фталоцианины, обладающими оптимальными фотофизическими свойствами для клинического применения, широко изучаются в качестве фотосенсибилизаторов, однако наличие у них обширной ароматической системы придает им высокую склонность к агрегации, снижающей растворимость в биологических средах и ухудшающей способность к генерации синглетного кислорода по сравнению с мономерными формами. Традиционным решением данной проблемы является введение в молекулы фталоцианинов объемных гидрофильных заместителей, что усложняет их синтез и снижает биодоступность.

В данном докладе будет рассмотрен альтернативный взгляд на проблему агрегации фталоцианиновых фотосенсибилизаторов, в рамках которого агрегация рассматривается как движущая сила супрамолекулярной самосборки, приводящей к образованию наноструктурированных ансамблей [1]. Образующиеся наночастицы потенциально способны к более эффективному накоплению в опухолевых тканях, в частности, за счет эффекта их повышенной проницаемости и удерживания. С другой стороны, такие агрегаты могут проявлять способность к генерации других активных форм кислорода, отличной от генерации синглетного кислорода мономерными фотосенсибилизаторами. Также они могут проявлять фототермический эффект, что может быть важно для достижения терапевтического результата в гипоксическом окружении опухолевых тканей. Помимо этого, фотоакустический эффект, проявляемый агрегатами, может способствовать созданию новых диагностических агентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-13-00479).*

## Литература

- [1] D.A. Bunin, A.G. Martynov, D.A. Gvozdev and Y.G. Gorbunova, *Biophys. Rev.*, **2023**, 15 983–998.

## **$\sigma$ - И $\pi$ -ДЫРОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ**

**Кукушкин В.Ю.**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

*E-mail: v.kukushkin@spbu.ru*

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на невысокую энергию нековалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ. На явлении образования множественных слабых нековалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов. В докладе будут рассмотрены и классифицированы типы нековалентных взаимодействий, а также систематизированы работы научной группы докладчика по изучению межмолекулярных взаимодействий (*РНФ, проект 23-13-00033*).

# ОБНАРУЖЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ С<sub>40</sub> КАРОТИНОИДОВ БАКТЕРИЙ: МЕХАНИЗМЫ И ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ЧИСЛА СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

**Красновский А.А.<sup>1</sup>, Бендиксис А.С.<sup>1</sup>, Ашихмин А.А.<sup>2</sup>, Москаленко А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФИЦ биотехнологии РАН, 119071, Москва, <sup>2</sup> ИФПБ РАН, 142290, Пущино, Россия

E-mail: phoal@mail.ru

Порфирины, хлорофиллы, бактериохлорофиллы и их производные являются эффективными фотосенсибилизаторами фотодинамического повреждения клеток. Считается, что каротиноиды фотосинтетического аппарата защищают клетки от разрушения синглетным кислородом, который генерируется хлорофиллами. Однако до недавнего времени отсутствовали исследования фотосенсибилизирующего действия самих каротиноидов. В течение последних 5 лет мы провели такие исследования на основе кинетических измерений фотосенсибилизированной люминесценции синглетного кислорода (1270 нм) при импульсном возбуждении С<sub>40</sub> каротиноидов, выделенных из клеток пурпурных фотосинтезирующих бактерий, используя азрированный гексафторбензол в качестве растворителя. Впервые показано, что фитоин (3 СДС), фитофлуин (5 СДС), ζ-каротин (7 СДС), нейроспорин (9 СДС), ликопин (11 СДС) и родопин (11 СДС) способны к генерации синглетного кислорода в азрированных растворах при фотовозбуждении в спектральной области их основных максимумов поглощения. Измерены спектры действия и квантовые выходы этого процесса, а также константы скорости тушения синглетного кислорода этими соединениями. Обнаружено, что самый эффективный фотосенсибилизатор – фитофлуин с квантовым выходом равным 0,4, у остальных каротиноидов квантовый выход равен  $(2 \pm 1) \times 10^{-2}$ . Константы скорости тушения изменяются от  $4 \times 10^6$  (фитоин) до примерно  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  у каротиноидов с числом сопряженных двойных связей (СДС) 9-13. Константы скорости тушения синглетного кислорода фитоином, фитфлуином, ζ-каротином родопином и спириллоксантином получены в нашей работе впервые. Обсуждаются механизмы фотосенсибилизирующего действия каротиноидов. Подробное описание экспериментов приведено в работах, указанных в списке литературы.

*Работа частично поддержана грантом РФФ # 23-65-10005.*

## Литература

- [1] A.A. Ashikhmin, A.S. Benditkis, A.A. Moskalenko, A.A. Krasnovsky Jr. *Biochemistry (Moscow)* **2020**, 85, 773–780. <https://doi.org/10.1134/S0006297920070056>.
- [2] A.A. Ashikhmin, A.S. Benditkis, A.A. Moskalenko, A.A. Krasnovsky Jr. **2022**. *Biochemistry (Moscow)* 87,1169–1178. <https://doi.org/10.1134/S0006297922100108>.
- [3] A.S. Benditkis, A.A. Ashikhmin, A.A. Moskalenko, A.A. Krasnovsky Jr. **2024**. *Photosynth. Res.*, 159, 291–301. <https://doi.org/10.1007/s11120-023-01070-6>.



# ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ИНАКТИВАЦИИ ПАТОГЕНОВ

**Лебедева Н.Ш., Сырбу С.А.**

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия, 153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

*E-mail: nsl@isc-ras.ru*

Бактерии с множественной лекарственной устойчивостью стали серьезной угрозой для человечества. Устойчивость к противомикробным препаратам перерастает в глобальный кризис здравоохранения, кульминацией которого стало появление бактерий и бактериальных пленок с множественной лекарственной устойчивостью, которые больше не поддаются лечению обычными антибиотиками. Патогены усилили вспомогательные механизмы устойчивости за счет новых выработки новых антибиотик-связывающих белков [1], фермент-зависимых изменений [2], уменьшения проницаемости мембран, мутациям-мишеням лекарств [3] и увеличением экспрессии эффлюксного насоса [4]. Антибиотики становятся все более неэффективными, что делает необходимым внедрение новых подходов борьбы с супербактериями. Фотодинамическая инактивация, основанная на использовании фотосенсибилизатора, кислорода и фотооблучения – один из перспективных вариантов борьбы с патогенами.

В докладе представлены последние достижения в работе двух научно-исследовательских лабораторий ИХР РАН в области целенаправленного синтеза фотосенсибилизаторов на основе порфиринов (рук. Сырбу С.А.) и исследования фотокаталитической активности и комплексообразующей способности с определенными биомишенями (рук. Лебедева Н.Ш.) для инактивации грамположительных и грамотрицательных бактерий. Представлены стратегии синтеза водорастворимых порфиринов, имеющих на периферии молекулы остаток бензотиазола и остатки катионных алкиламмониевых групп, связанных с порфирином через полиметиленовый спейсер. Особое внимание в докладе уделено стратегиям, направленным на увеличение проницаемости клеточной стенки грамотрицательных бактерий, включая создание транспортных систем для порфириновых сенсибилизаторов, воздействие на трансмембранные каналы, воздействие на порины (конститутивные белки наружной мембраны клеточной стенки). Приводятся сведения о *in vitro* и *in vivo* исследованиях соединений лидеров – порфирина с остатком бензотиазола для фотоинактивации грамположительных бактерий (тест-штаммы *S.aureus* ATCC 29213, *S.epidermidis* ATCC 14990) и порфирина с «привязанными» через полиметиленовый спейсер катионными остатками алкиламмониевых групп грамотрицательных бактерий (*E.coli* штамм 1257).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-13-00235).*

## Литература

- [1] T. Lienen, A. Schnitt, J. A. Hammerl, S. F. Marino, S. Maurischat, B. A. Tenhagen *Scientific reports*. **2021**, 11(1), 6075–6098.
- [2] A. Catalano, D. Iacopetta, J. Ciaramella, D. Scumaci, F. Giuzio, C. Saturnino, M. S. Sinicropi. *Molecules*. **2022**, 27(3), 616–621.
- [3] G. Panda, S. Dash, S. K. Sahu. *Membranes*. **2022**, 12(10), 914–919.
- [4] R. T. Ni, M. Onishi, M. Mizusawa, R. Kitagawa, T. Kishino, F. Matsubara, W. Ogawa. *Scientific reports*. **2020**, 10(1), 10876.

# ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**Мамардашвили Н.Ж.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,  
Россия*

*E-mail: ngm@isc-ras.ru*

Гибридные наноансамбли на основе тетрапиррольных макроциклических соединений представляют интерес в качестве функциональных материалов в фото-катализе, оптоэлектронике, разделении, хранении, транспортировке и селективном высвобождении газов, медицинской химии. Топологический контроль обеспечивает свойства, необходимые для каждого из этих приложений. Поэтому очень важно понимать принципы, лежащие в основе построения этих высокоорганизованных систем. Координация катионов металлов, тип порфирина лиганда и соотношение реагентов – все это может быть использовано для создания различных структурных мотивов. Точное знание эффектов изменения одного или нескольких из указанных параметров является ключом к формированию физико-химических свойств тетрапиррольных макроциклических соединений и функциональных материалов на их основе.

В предлагаемом докладе будут рассмотрены основные принципы создания гибридных порфирин-содержащих флуорофоров, фотофизические свойства которых изменяются в зависимости от условий окружающей среды (температура, кислотность, вязкость и др.). Подобные флуоресцентные зонды активно изучаются и используются как в аналитической химии, так и при визуализации различных процессов (например, процессов протекающих в определенных частях клеток или тканях живых организмов). Важное внимание в докладе будет уделено вопросам иммобилизации макроцикла в мицеллы ионных ПАВ и возможности использования мицеллообразования в качестве эффективного средства управления процессами молекулярного распознавания и обратимого связывания инкапсулированными порфириновыми рецепторами субстратов различной природы, целенаправленного изменения их спектрально-люминесцентных свойств, рецепторной способности и фотосенсибилизационной активности.

В докладе так же будут рассмотрены вопросы самоорганизации тетрапиррольных макроциклических соединений в плавающие слои на границе раздела воздух/вода и пленки Ленгмюра-Шафера на твердой поверхности. Будут представлены различные подходы получения тетрапиррольных тонкопленочных материалов на основе органических полимерных матриц (поливинилового спирта, поливинилхлорида и др.) и металлоорганических каркасов с катионами металлов в качестве тектонов. Будут показаны зависимости влияния структуры матрицы и порфирин-содержащих систем на характер сенсорного отклика материала. Рассмотренные в докладе примеры покажут возможности использования тетрапиррольных макроциклических соединений в качестве селективных рецепторов, молекулярных контейнеров, фотоактивных материалов и т.п. Дальнейшее развитие этой области исследований, безусловно, откроет новые возможности для создания эффективных полифункциональных материалов широкого спектра действия.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Институту химии растворов РАН (тема № 122040500043-7) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

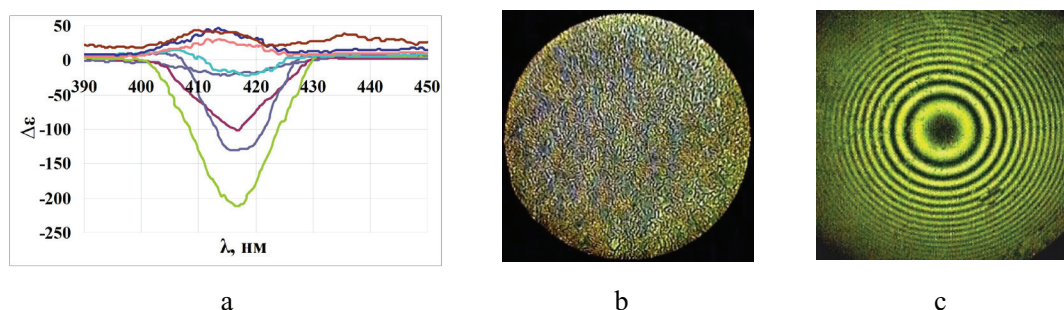
# SUPRAMOLECULAR CHIRALITY OF *MESO*-TETRAARYLPORPHYRINS IN SOLUTIONS AND LIQUID CRYSTALS

**Burmistrov V.A., Trifonov P., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Semeikin A.S.**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mail: burmistrov@isuct.ru

For the first time, a detailed study of the conformational chirality of *meso*-tetraarylporphyrins was carried out using spectral and quantum chemical methods. It was established that with an increase in the concentration of porphyrins in solutions, the sign of the circular dichroism of the Soret band changes and a significant increase in its modulus occurs (Figure a).



**Figure.** a) Influence of TPP concentration in CHCl<sub>3</sub> on ECD spectra; fingerprint texture (b) and Newton's interference rings (c) of TPP solutions in the LC mixture.

Quantum chemical calculations show that this effect is due to the association of *meso*-tetraarylporphyrins with the formation of H-aggregates. By ECD spectroscopy the circular dichroism values of the main UV/Vis bands of porphyrins with various *meso*-substituents (phenyl-, 4-biphenyl-, 1-naphthyl-, 2-naphthyl-) were obtained, and the values of the g-factor of Soret band dissymmetry were calculated. From their concentration dependences, the g-factors of porphyrin monomers and the degree of influence of the association on their chirality were determined.

The induction of a helical liquid crystalline phase under the influence of *meso*-tetraarylporphyrins was discovered for the first time. Using the methods of polarization microscopy (Figure b,c) and quantum chemistry, the influence of the *meso*-substituents structure, the association of macrocyclic dopants and their solvation by liquid crystals (LC) on the efficiency of chiral induction were studied. The clearance temperatures of liquid crystalline compositions were measured, and the values of the parameter characterizing the degree of influence of porphyrins on the thermal stability of liquid crystals were calculated. A noticeable stabilization of the mesophase was indicated when doping the LC with tetrakis-(4-biphenyl) porphine.

By the Grandjean-Cano method, the helix pitch of chiral nematics induced by *meso*-arylporphyrins was measured, and the helical twisting power (HTP) values were calculated. The high efficiency of helix induction by tetraphenylporphine (HTP = 53,7 μm<sup>-1</sup>) and tetrakis-(4-biphenyl)porphine (HTP=85,8 μm<sup>-1</sup>) was established. The disclosed effect of porphyrin concentration on HTP is caused by the competition of two supramolecular effects – association of the dopant and its solvation by LC molecules.

The work was carried out under government contracts Subject No. FZZW-2023-0009.

# FUNCTIONALIZED DERIVATIVES OF NATURAL CHLORINS FOR THE CREATION OF THERANOSTICS IN MEDICINE

**Grin M.A.**

*Federal State Budget Educational Institution of Higher Education*

*«MIREA — Russian Technological University», Moscow, Russia*

*E-mail:michael\_grin@mail.ru*

Metal complexes of natural chlorins have a number of useful properties that make them unique theranostic agents in medicine, in particular in oncology. The introduction of chelating groups into the chlorine macrocycle delivers transition metals, including platinum and rhenium complexes, to the area of interest for a chemotherapeutic effect on the tumor, and the photoinduced effect upon subsequent irradiation of the tumor node leads to a combined cytotoxic effect.

In addition, the creation of diagnostic radiopharmaceuticals based on the  $^{99m}\text{Tc}$  and  $^{186/188}\text{Re}$  isotope, using the tumortropic properties of natural chlorins, ensures targeted accumulation of the substance in tumor tissues, and the presence of a radioactive isotope allows for diagnostics using SPECT and planar scintigraphy.

This work presents two main approaches to obtaining complexes with  $^{99m}\text{Tc}$  for nuclear medicine purposes: based on polycarboxylates in an acidic medium or nitrogen-containing compounds in a basic medium, including the use of coligands.

Experiments were carried out on labeling the developed chelator with the radionuclide  $^{99m}\text{Tc}(\text{I})(\text{CO})_3$  and a radiocomplex was obtained, the radiochemical yield of which was 40 %. The radiochemical purity of the resulting complex was more than 95 %. Biological studies of the resulting radiotracer were carried out in vitro, during which the ability of the radiocomplex to accumulate inside tumor cells was demonstrated.

A study of the biodistribution of water-soluble complexone in vivo was carried out on mice with an implanted tumor. Its high selectivity of accumulation in tumor tissue with a long retention time has been demonstrated.

Studies of the acute and chronic toxicity of complexone were conducted on mice, during which no death was observed.

The preparation of complexes of carboxylate derivatives of chlorins with a non-radioactive isotope of ytterbium, the study of their photophysical properties and in vitro studies on the 22Rv1 and MCF7 cell lines showed that the latter have diagnostic potential as luminescent biosensors.

*The study was conducted under the project “Radiopharmaceuticals 2024” within the implementation of the RTU MIREA Strategic Academic Leadership Program “Priority-2030”*



# CRYSTALLINE PORPHYRIN POROUS ORGANIC MATERIALS FOR ELUCIDATING THE RELATIONSHIP OF STRUCTURES AND PROPERTIES

Hailong Wang

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

*E-mail: hlwang@ustb.edu.cn*

**Abstract:** From atomic and molecular perspectives, the well-defined polymeric assemblies in crystalline states are very helpful in precisely correlating the structure–function relationships behind the increased complexity of these materials architecture, because their well-defined chemical structures enable the clear elucidation of their constituents and electronic structures. Diverse crystalline materials including metal–organic frameworks (MOFs, since 1990s), covalent organic frameworks (COFs, 2005), porous organic cages (POCs, 2009), hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs, 1994) and et al. have been established and enrich the “chemistry of the framework”. Their constituent components with variable geometries, sizes and functions play the important role in attaining designable structural topology, adjustable homogeneous porosity, and tunable functionalities for these materials, enabling a lots of diverse applications in the field of gas storage, separation, catalysis and energy storage and conversion. In particular, the open frameworks usually have permanent nanometer sized voids ensure the molecular recognition, chemical storage, stereoselective conversion of molecules, and powerful supports to encapsulate various nanomaterials of metals, metal oxides, semiconductors, and complexes. As a result, these crystalline porous materials have always attracted wide and intense attention of researcher from chemistry and materials.

## Reference

- [1] Xiaolin Liu, Chenxi Liu, Xiaojuan Song, Xu Ding, **Hailong Wang\***, Baoqiu Yu, Heyuan Liu\*, Bin Han, Xiyou Li\*, and Jianzhuang Jiang\*, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 9086.
- [2] Yucheng Jin, Xiaoning Zhan, Yingting Zheng, Hailong Wang\*, Xiaolin Liu, Baoqiu Yu, Xu Ding, Tianyu Zheng, Kang Wang\*, Dongdong Qi, and Jianzhuang Jiang\*, *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, *327*, 122446.
- [3] Nana Sun, Yucheng Jin, Hailong Wang\*, Baoqiu Yu, Rongming Wang, Hui Wu, Wei Zhou\*, and Jianzhuang Jiang\*, *Chem. Mater.*, **2022**, *34*, 1956.
- [4] Xu Ding, Baoqiu Yu, Bin Han, **Hailong Wang\***, Tianyu Zheng, Baotong Chen, Jian Wang, Zonghua Yu, Tingting Sun\*, Xianzhang Fu, Dongdong Qi\*, and Jianzhuang Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 8048.
- [5] Chao Liu, Kunhui Liu, Chiming Wang, Heyuan Liu, **Hailong Wang\***, Hongmei Su, Xiyou Li, Banglin Chen\*, and Jianzhuang Jiang\*, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 1047.
- [6] Xuenan Feng, Xiqian Wang, **Hailong Wang\***, Hui Wu, Zhanning Liu, Wei Zhou\* Qipu Lin, and Jianzhuang Jiang\*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 45118.
- [7] Chenxi Liu, Tianyu Wang, Jing Ji, Chiming Wang, **Hailong Wang\***, Peng Jin, Wei Zhou\*, and Jianzhuang Jiang\*, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 10240.

# TETRAPYRROLE-BASED COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS AND BEYOND

Jianzhuang Jiang

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

*E-mail: jianzhuang@ustb.edu.cn*

**Abstract:** A series of 2D and 3D tetrapyrrole-based functional materials have been designed and synthesized, including porphyrin-based covalent organic frameworks, phthalocyanine-based covalent organic frameworks, phthalocyanine conjugated polymers, and mixed phthalocyanine-porphyrin-based conjugated microporous polymers. These tetrapyrrole-based materials exhibited excellent oxygen reduction reaction catalytic activity, photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity, and sensing performance. In particular, the well-defined chemical composition and the unambiguously identified structure of the active sites for these tetrapyrrole-based materials enabled to gain an in-depth understanding of the structure-function relationship.

## Reference

- [1] B. Yu, R.-B. Lin, G. Xu, Z.-H. Fu, H. Wu, W. Zhou, S. Lu, Q.-W. Li, Y. Jin, J.-H. Li, Z. Zhang, H. Wang, Z. Yan, X. Liu, K. Wang, B. Chen, J. Jiang, *Nat. Chem.* **2024**, *16*, 114–121.
- [2] X. Wang, Y. Jin, N. Li, H. Zhang, X. Liu, X. Yang, H. Pan, T. Wang, K. Wang, D. Qi, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202401014
- [3] Q. Zhi, R. Jiang, X. Yang, Y. Jin, D. Qi, K. Wang, Y. Liu, J. Jiang, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 678
- [4] B. Yu, W. Li, X. Wang, J.-H. Li, R.-B. Lin, H. Wang, X. Ding, Y. Jin, X. Yang, H. Wu, W. Zhou, J. Zhang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 25332–25340.
- [5] W. Liu, K. Wang, X. Zhan, Z. Liu, X. Yang, Y. Jin, B. Yu, L. Gong, H. Wang, D. Qi, D. Yuan, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8141–8149.
- [6] Q. Zhi, W. Liu, R. Jiang, X. Zhan, Y. Jin, X. Chen, X. Yang, K. Wang, W. Cao, D. Qi, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21328–21336.
- [7] W. Liu, L. Gong, Z. Liu, Y. Jin, H. Pan, X. Yang, B. Yu, N. Li, D. Qi, K. Wang, H. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17209–17218.
- [8] C. Liu, Y. Jin, Z. Yu, L. Gong, H. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12390–12399.
- [9] B. Han, X. Ding, B. Yu, H. Wu, W. Zhou, W. Liu, C. Wei, B. Chen, D. Qi, H. Wang, K. Wang, Y. Chen, B. Chen, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7104–7113.
- [10] W. Liu, X. Li, C. Wang, H. Pan, W. Liu, K. Wang, Q. Zeng, R. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17431–17440.
- [11] W. Liu, E. Wu, B. Yu, Z. Liu, K. Wang, D. Qi, B. Li, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305144.
- [12] X. Wang, X. Ding, Y. Jin, D. Qi, H. Wang, Y. Han, T. Wang, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302808.

# FUNCTIONAL COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR EFFICIENT ION STORAGE

**Kang Wang**

*Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

*E-mail: kangwang@utb.edu.cn*

Fully aromatic conjugated covalent organic frameworks (COFs) show promising application potential in energy storage and conversion due to the unique electronic structure and properties of building blocks. Herein, a series of conjugated phthalocyanine-based COFs have been fabricated. The good conductivity, highly ordered and robust structure, and N/O-rich framework nature of these prepared COFs endow them high-performance ion storage storage with high reversible capacities, outstanding rate capability, and excellent stability.

## Reference

- [1] W. Liu, K. Wang, X. Zhan, Z. Liu, X. Yang, Y. Jin, B. Yu, L. Gong, H. Wang, D. Qi, D. Yuan, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8141–8149.
- [2] Q. Zhi, W. Liu, R. Jiang, X. Zhan, Y. Jin, X. Chen, X. Yang, K. Wang, W. Cao, D. Qi, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21328–21336.
- [3] W. Liu, L. Gong, Z. Liu, Y. Jin, H. Pan, X. Yang, B. Yu, N. Li, D. Qi, K. Wang, H. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17209–17218.
- [4] X. Wang, Y. Jin, N. Li, H. Zhang, X. Liu, X. Yang, H. Pan, T. Wang, K. Wang, D. Qi, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, DOI: 10.1002anie.202401014.
- [5] X. Yang, L. Gong, X. Liu, P. Zhang, B. Li, D. Qi, K. Wang, F. He, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207043.
- [6] N. Li, C. Pan, G. Lu, H. Pan, Y. Han, K. Wang, P. Jin, Q. Liu, J. Jiang, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2311023.
- [7] X. Yang, L. Gong, K. Wang, S. Ma, W. Liu, B. Li, N. Li, H. Pan, X. Chen, H. Wang, J. Liu, J. Jiang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2207245.
- [8] Q. Zhi, R. Jiang, X. Yang, Y. Jin, D. Qi, K. Wang, Y. Liu, J. Jiang, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 678.

# PYRROLE NITROGENS PYRAMIDALIZATION IN MACROHETEROCYCLES: EXAMPLES, SIGNIFICANCE AND PROSPECTS FOR USE

**Kruk M.M.<sup>1</sup>, Gladkov L.L.<sup>2</sup>, Klenitsky D.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Physics Department, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Belarusian State Academy of Communications, Department of Physical and Mathematical Basis of Informatics, Minsk, Belarus

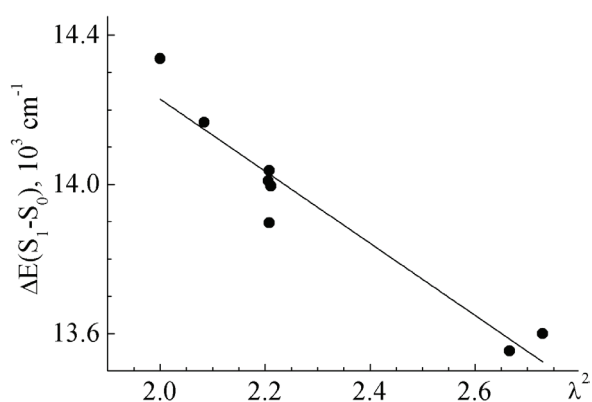
E-mails: m.kruk@belstu.by; krukmiakai@yahoo.com

The spectral-luminescent and photophysical parameters of macroheterocyclic compounds result from the set of the spot interactions in the macrocycle and the observed molecular response is due to interplay, frequently in the nonlinear manner, of individual molecular fragments, or even individual atoms like the pyrrole nitrogens or the *meso*-carbons. To date, the role of the pyrrole nitrogen pyramidalization (hybridization degree)  $\lambda^2$  in the formation of the electronic structure of nonplanar macrocycles is underestimated, especially of those having the contracted macrocycle.

Indeed, all the three amino nitrogens in the corrole macrocycle core were found to have both different tilting angles relative to the macrocycle mean plane and the pyramidalization degree  $\lambda^2$ . The tilting and pyramidalization patterns differ for the corrole NH-tautomers and depend on the architecture of peripheral substitution of macrocycle. These features provide to the free base corroles unique properties such as the parallel protonation/deprotonation of two tautomers, strong specific solvation, and the fluorescence hysteresis in the acid-base equilibria [1–3].

The anion sensing with either N-pyrrole modified or protonated macrocycle core is also mediated with the pyrrole pyramidalization.

Our recent results indicate that N-alkyl substitution induced pronounced bathochromic shift of bands in the absorption spectrum of porphyrin was almost completely due to the nitrogen pyramidalization [4,5], rather than to the substituted pyrrole tilting, as was expected traditionally. Nitrogen pyramidalization was found to serve as the gate to arrange the  $\pi$ -conjugated macrocycle pathway, and can be considered as the key element of the aromaticity switches.



**Fig. 1.** The long wavelength transition maximum of the N-substituted porphine derivatives as a function of the pyrrole nitrogen pyramidalization  $\lambda^2$

This research was funded by the State Fundamental Research Program of the Republic of Belarus “Convergence-2025”, Subprogram “Interdisciplinary Research and New Emerging Technologies”, Grant No. 3.03.10.2.

## References

- [1] Kruk M.M. *Journ. Appl. Spectr.* 2022 89, 624–630.
- [2] Gladkov L.L., Klenitsky D.V. Kruk M.M. *Organics.* 2023 4, 490–502.
- [3] Shakel A.Yu., Sokhibova A.M., Petrova D.V., Kruk M.M. *Journ. Appl. Spectr.* 2024 91, 177–183.
- [4] Kruk M.M., Gladkov L.L., Klenitsky D.V., Krylov A.B. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics.* 2023 266, 34–41 (In Russian).
- [5] Gladkov L.L., Klenitsky D.V. Kruk M.M. *Journ. Appl. Spectr.* 2023 90, 754–760.



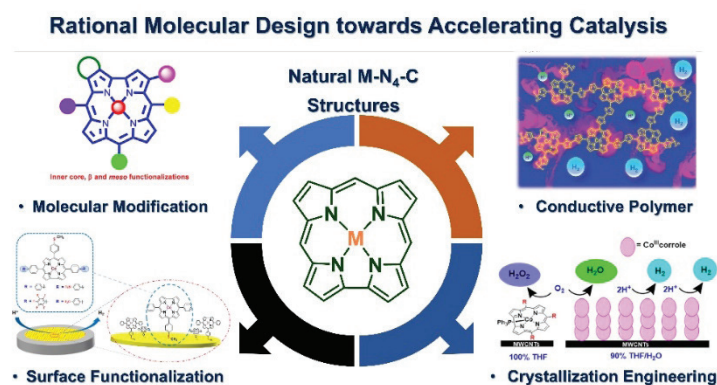
# SURFACE ENGINEERING OF CO<sup>II</sup>PORPHYRINS/CO<sup>III</sup>CORROLES TOWARDS ENHANCED ELECTROCATALYTIC WATER SPLITTING

Weihoa Zhu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P.R. China

E-mail: sayman@ujs.edu.cn

Metalloporphyrin/corrole complexes have exhibited satisfactory performances for all of water splitting reactions, while Co<sup>II</sup>porphyrins/Co<sup>III</sup>corroles, in particular, have provided optimal properties due to the following reasons: (i) the electrochemically active Co<sup>II</sup> (porphyrin) Co<sup>III</sup> (corrole) ion contains the high-spin  $d^7$  and low-spin  $d^6$  electronic configuration that can be easily characterized, respectively; (ii) Co<sup>II</sup>porphyrins/Co<sup>III</sup>corroles have tunable properties, and facile structural modification can be achieved through *meso*-aryl and axial functionalization; (iii) cobalt is a naturally abundant and stable element, which decreases the cost of the preparation of cobalt-based electrochemical catalysts. Herein, our group has been successfully demonstrated a series of effective strategies of the surface engineering of Co<sup>II</sup>porphyrins/Co<sup>III</sup>corroles toward enhanced electrochemically catalytic behaviors. First, we have enhanced the order of electrocatalysts which directly deposited on carbon materials, such as carbon nanotubes and reduced graphene oxide, through facile experimental conditions. Second, the self-assembly of Co<sup>II</sup>porphyrins/Co<sup>III</sup>corroles on carbon materials has been attempted through  $\pi$ - $\pi$  interactions and ligand coordination based on special catalysts with large  $\pi$ -conjugated systems or coordination-active sites. Third, Au electrodes were successfully modified with corroles through “Au-S” bond interactions by introducing S-atom substituents to the molecular structure. Finally, these catalysts can be polymerized on the surface of the electrode through chemical or electrochemical methods. Thus, we would to design a simple, but efficient strategy to enhance the electrochemically catalyzed hydrogen evolution behaviors.



## References

- [1] Weihoa Zhu, et. al. *J. Alloys and Comp.* **2024**, 997, 174985; *Int. Hydro. Energy*, **2024**, 49, 764–774; *J. Alloys and Comp.* **2024**, 991, 174518; *J. Electroanal. Chem.* **2024**, 965, 118344; *Inorg. Chem.* **2023**, 62(12), 4786–4798; *New J. Chem.*, **2023**, 47, 6856; *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 21476–21481; *Dalton Trans.* **2022**, 2022, 51, 6177–6185; *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, 47, 15593–15602; *Dalton Trans.* **2022**, 51, 12240–12249; *Dalton Trans.* **2022**, 51, 10543–10551.

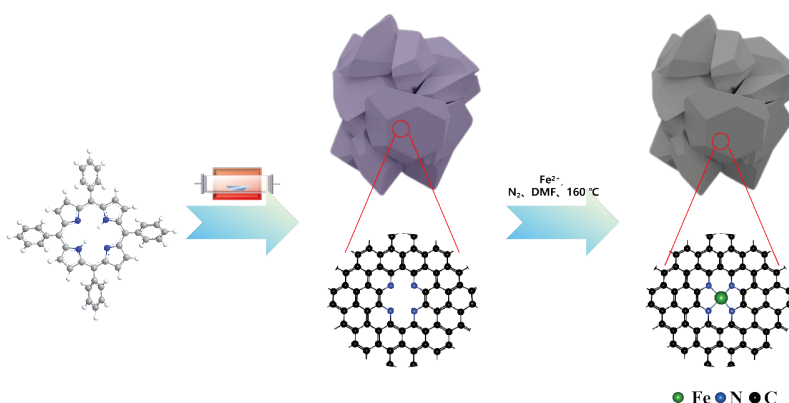
# RATIONAL DESIGN OF M-N-C CATALYSTS FOR OVERALL WATER SPLITTING AND NITROGEN REDUCTIONS

Xu Liang and Weihua Zhu

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P.R. China*

*E-mail: liangxu@ujs.edu.cn*

Recently, the carbon based materials, such as graphene (GO), carbon nanotubes (CNTs) and carbon quantum dots(CODs), have always been the favorite of electrocatalysts due to their excellent conductivity and special stability. Also, the electrochemically catalytic performance, such as hydrogen evolution (HER), oxygen reduction (ORR), nitrogen reduction (NRR) and carbon dioxide reduction ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ), could be clearly promoted by introducing impurities such as N, S, P, B, O, etc. Within this aim, researchers have successfully investigated metal-nitrogen-carbon (M-N-C) materials which performed much better electrocatalytic behaviors and simple synthetic conditions. In the case of M-N-C catalysts, the well-defined local structures, highly dispersed metal-centers, efficient and tunable catalytic behaviors and the controllable synthetic methods are all promoting the fundamental research and applications of M-N-C catalysts for electrocatalyzed energy related small molecule activations. In order to additionally modulate the structures and properties of M-N-C catalysts through the rational design the precursors, the change the macrocyclic core seems to be one of the most suitable choices, and transition metal with naturally abundant, low price will be more attractive. Herein, we choose a series of metalloporphyrin, metalcorrole and metallophthalocyanine, the important  $18\pi$  conjugated macrocyclic compounds, to test how the macrocyclic precursors influence the M-N-C catalyst preparation. Also, their electrochemically catalyzed HERs, NRRs,  $\text{NO}_3\text{RRs}$  will also be investigated.



## References

- [1] Xu Liang, et. al. *J. Alloys and Comp.* 2024, 991, 174518.
- [2] Xu Liang, et. al. *New J. Chem.*, 2023, 47, 6856.
- [3] Xu Liang, et. al. *Rare Metals*, 2023, 47, 134–144.
- [4] Xu Liang, et. al. *Dalton Trans.* 2022, 51, 12240–12249.

# HYBRID NANOASSEMBLIES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AGINS/ZNS AND PORPHYRINS: FORMATION PRINCIPLES, INTERFACE EFFECTS AND EXCITATION ENERGY RELAXATION PATHWAYS

Zenkevich E.I.<sup>1,2</sup>, Scheinin V.B.<sup>3</sup>, Kulikova O.M.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Chemnitz University of Technology, Research Center for Materials, Architectures and Integration of Nanomembranes (MAIN), 09107 Chemnitz, Germany

<sup>3</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Acad. of Sci., 153045 Ivanovo, Russia

E-mail: zenkev@tut.by

At the moment, the self-assembly process is considered as the fundamental phenomenon leading to the formation of desirable nanostructures with material properties on all scales through the organization of designed organic or inorganic building blocks exhibiting the proper intra- and intermolecular interactions, along with the parallel control of the solution assembly pathways, to yield the desired structural outcome. In this respect, the designed self-organization process in solutions and solid state, the information necessary for the process to take place, must be operative via selective molecular interactions (including hydrogen bonding, coordination bonding, electrostatic and donor-acceptor interactions, metal-ion binding, etc.). The photophysical/photochemical study of self-organized systems play a pivotal role in nano/bio/info technology by creating new interfaces between multiple disciplines.

In this report, we discuss comparative experimental data and results of quantum chemical calculations (method MM+) describing electrostatic interactions of positively charged 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyrin molecules with negatively charged glutathione stabilized core/shell semiconductor quantum dots (QD) AgInS/ZnS leading to the formation of stable QD-porphyrin nanoassemblies in water (pH 7.5) at ambient temperature. Based on steady-state absorption/ photoluminescence, time-resolved experiments (TCSPC), and Raman spectroscopy, interface phenomena and changes of spectral properties for interacting subunits in nanoassemblies are analyzed. Using elaborated size-consistent quantum chemical atomistic 3D model for glutathione stabilized AgInS/ZnS QD, we propose a detailed physico-chemical mechanism for the interaction of the porphyrin molecule with the QD surface. It includes electrostatic interactions of the positively charged porphyrin free base molecule with negatively charged capping ligand (glutathione), followed by a very fast metalation of porphyrin free base (formation of ligated Zn-porphyrin complex) which is directly fixed on the QD surface. Correspondingly, spectral properties of attached Zn-porphyrin reflect the interaction of central Zn ion of the porphyrin macrocycle with a strong ligand on QD surface.

The presented studies demonstrate that the combination of experimental techniques and molecular-level insight into surface morphology of QD-porphyrin nanoassemblies may increase our molecular-level understanding of the surface chemistry and photophysical events in QD-dye nanoassemblies. The obtained results highlight the complexity of interface processes in AIS/ZnS/GSH QD – porphyrin nanoassemblies and provide valuable strategies for the detailed quantitative analysis of the excitation energy relaxation in the systems under study (will be presented in the forthcoming contribution). Basically, these results may be useful also in the directed formation of new nanoscale organic-inorganic building blocks and offer significant advantages in a wide areas of applications.

*This work was supported by Russian Science Foundation (Project № 18-73-00234), RFBR grant № 18-53-00035 (Russia-Belarus), BSPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (Belarus, 2021-2025)” and Visiting Scholar Program of TU Chemnitz (Germany 2020-2021).*

# PECULIARITIES OF PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER IN NANOASSEMBLIES CONTAINING PORPHYRIN MACROCYCLES

Zenkevich E.I.<sup>1,2</sup>, C. von Borczyskowski<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Chemnitz University of Technology, Research Center for Materials, Architectures and Integration of Nanomembranes (MAIN), 09107 Chemnitz, Germany

<sup>3</sup>Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

E-mail: zenkev@tut.by

Today it is well documented that tetrapyrrole macrocycles displaying an impressive variety of electronic and optical properties, connected partly with various central metals, are considered as pigments of life in nature, performing different functions in living systems depending on the bound metal ion [1]. Thus, it's not surprising that a huge range of tetrapyrrole compounds as well multiporphyrin arrays has been investigated, with the goal of synthesizing efficient bioinspired molecular systems for light harvesting (energy transfer events), charge separation (photoinduced electron/hole transfer), photocatalytic processes, nanoelectronics and biomedicine. It was evidently shown that self-assembly is promising for construction of a wide variety of multiporphyrin nanoassemblies, whose 1D/2D/3D structures are typically relevant to their functions. In-depth understanding of their structure-function correlations is essential for rational design and development of functional multiporphyrin nanoassemblies [2]. Given the potential applications and the need for better theoretical frameworks, the design and construction of novel multiporphyrin architectures by self-assembly and self-organization continues to be an active research area.

Using the combination of spectral static and time-resolved experimental data together with theoretical calculations in the frames of the corresponding models, the dynamics of competing non-radiative relaxation processes was quantitatively studied for various nanoassemblies containing porphyrin macrocycles (meso-nitro-phenyl-octaethylporphyrins and their chemical dimers; Zn-porphyrin chemical dimers covalently linked with electron acceptor of non-porphyrin nature; self-assembled porphyrin triads with covalently linked electron acceptors) upon variation of properties of surrounding. Especial attention was paid to the analysis of some peculiarities of the photoinduced electron transfer (PET) in few unusual and rare cases: i) the direct PET "through-space" mechanism, with participation of  $S_1$  and  $T_1$  states in the conditions of strong steric interactions between bulky  $C_2H_5$  substituents in  $\beta$ -positions of pyrrole rings and  $NO_2$  group; ii) the competition of PET and energy migration in Zn-porphyrin chemical dimers with covalently linked electron acceptor; iii) in self-assembled porphyrin triads, the extra-ligand  $S_1$  state quenching via hole transfer "extra-ligand  $\rightarrow$  dimer" followed by the efficient formation of the locally excited  $T_1$  state of porphyrin free base; iv) realization of low-temperature PET in triads containing fluorinated porphyrin as electron acceptor; v) the extra-ligand  $S_1$  state quenching via long-range superexchange PET to covalently linked electron acceptor in triads.

*This work was supported by BSPSR program "Photonics and Electronics for Innovations (Belarus, 2021–2025)" and Visiting Scholar Program of TU Chemnitz (Germany 2020–2021).*

## References

- [1] D.A. Bryant, C.N. Hunter, M.J. Warren. Biosynthesis of the modified tetrapyrroles—the pigments of life. *Biol Chem.* 2020, 295, No 20, 6888–6925.
- [2] D. Pochan, O. Scherman. Introduction: Molecular Self-Assembly. *Chem. Rev.* 2021, 121, No 22, 13699–13700.

---

# **Секционные доклады**

# ОСКАР ИОСИФОВИЧ КОЙФМАН И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Базанов М.И., Березина Н.М.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*

*E-mail: bazanov@isuct.ru*

Академик РАН Койфман О.И. – учёный международного уровня. В круг его научных интересов входили исследования в области органической химии (синтез различных классов макрогетероциклических соединений и комплексов), физической химии (кинетика и механизмы процессов с участием органических реагентов), химии полимерных материалов (создание структур с важными свойствами для практического применения) и других сферах. Особый интерес был проявлен О.И. Койфманом к изучению проблем электрохимии и электрокатализа с участием большого количества соединений порфиринового (фталоцианинового) ряда и их структурных аналогов, которые были синтезированы за последние пятьдесят лет в лабораториях Ивановского государственного химико-технологического университета.

Интерес к исследованиям в области катализа и электрокатализа процесса восстановления молекулярного кислорода с использованием новых соединений и материалов продолжает сохраняться и будет расти вследствие необходимости разработки критически важных технологий в электрохимической энергетике, создании современных высокоэффективных и энергоёмких химических источников тока. Важно отметить, что каталитическая активность изучаемых нами порфириновых соединений и их структурных аналогов обусловлена ароматическим характером сопряженной  $\pi$ -системы макроцикла, возможным влиянием координированного иона металла на эту  $\pi$ -систему, электронными и стерическими эффектами периферических заместителей, т.е. особенностями их химического строения. И задача исследователей, в конечном счёте, заключается в установлении взаимосвязи в системе «структура – свойства».

В ходе проведенных исследований установлены структурные факторы, которые оказывают наиболее значительный вклад в изменение кинетики и механизма для процесса электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Меняя структуру, мы шаг за шагом устанавливали структурные факторы, которые давали либо положительный, либо отрицательный результат на параметры исследуемого процесса.

Электроноакцепторные и электронодонорные заместители могут быть включены в структуру макроцикла для регулирования плотностью заряда центральных ионов металлов, что имеет значение для эффективного моделирования каталитических свойств порфиринов, что делает их отличными «кандидатами в катализаторы» для многих окислительно-восстановительных процессов, в том числе для реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Проанализированы различные аспекты влияния структуры порфиринового макрокольца металлопорфиринов с координационным центром переменного-валентного состояния на электрохимическое поведение и электрокатализ процесса восстановления  $O_2$ .

*Исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## Литература

- [1] Березина НМ, Базанов МИ, Койфман ОИ. Пиридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 619–656.
- [2] Базанов МИ, Филимонов ДА, Волков АВ, Койфман ОИ. Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия. М.: ЛЕНАНД, 2016. 320 с.
- [3] Базанов МИ, Березина НМ и др. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98–110.



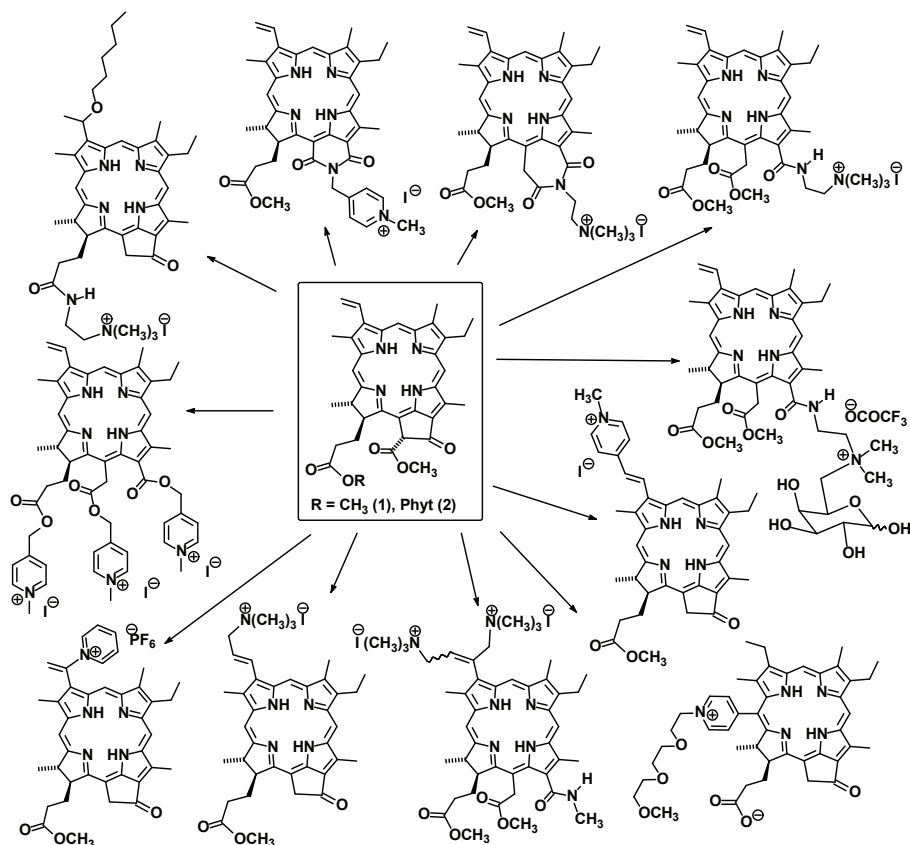
# ФОРМИРОВАНИЕ КАТИОННЫХ ГРУПП НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Белых Д.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: belykh-dv@mail.ru

Известно, что внедрение катионных групп на периферию макроцикла хлороиновых фотосенсибилизаторов (ФС) не только повышают гидрофильность, но и способствуют взаимодействию с клеточной мембраной грамм-отрицательных бактерий [1]. В настоящем докладе обобщены имеющиеся литературные данные по методам формирования катионных групп на периферии макроцикла производных хлорофилла *a*. Ключевая стадия формирования катионной группы заключается во внедрении замещенной в различной степени аминогруппы с использованием реакционных центров метилфеофорбида **1**, феофитина **2** и их ближайших производных. Кватернизация внедренной аминогруппы группы позволяет сформировать катионный заместитель, заряд которого не зависит от рН.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 122040600073-3).

## References

- [1] Koifman O.I. et. al. *Macroheterocycles* **2022**, 15, 207–302. DOI: 10.6060/mhc224870k

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ D- И F-МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОХРОМОФОР

**Бычкова А.Н., Шишлова А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.**

*Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com*

Фталоцианины относятся к широко известному классу соединений, которые находят потенциальное применение в качестве фотогальванических материалов в солнечных батареях, каталитических систем, жидкокристаллических и нелинейно-оптических материалов.

Функционализация периферии макроцикла путем введения периферических и непериферических заместителей и вариация металла-комплексообразователя являются основными методами управления и контроля свойств получаемых соединений. Металлофталоцианины сопряженные с дополнительным азохромофором обладают расширенным диапазоном поглощения и способностью к флуоресценции. Использование в качестве атомов центральных металлов d- и f-элементов позволит получать комплексы фталоцианинов различного строения: от монокомплексов до структур сэндвич-типа, что позволит производить точную настройку физико-химических характеристик фталоцианинатов под конкретные задачи производства.

Целью данной работы является разработка направленных методов синтеза комплексов фталоцианинатов d- и f-металлов на основе синтезированных нитрилов-азокрасителей с целью выявления закономерностей целенаправленного изменения их физико-химических свойств при формировании различных материалов.

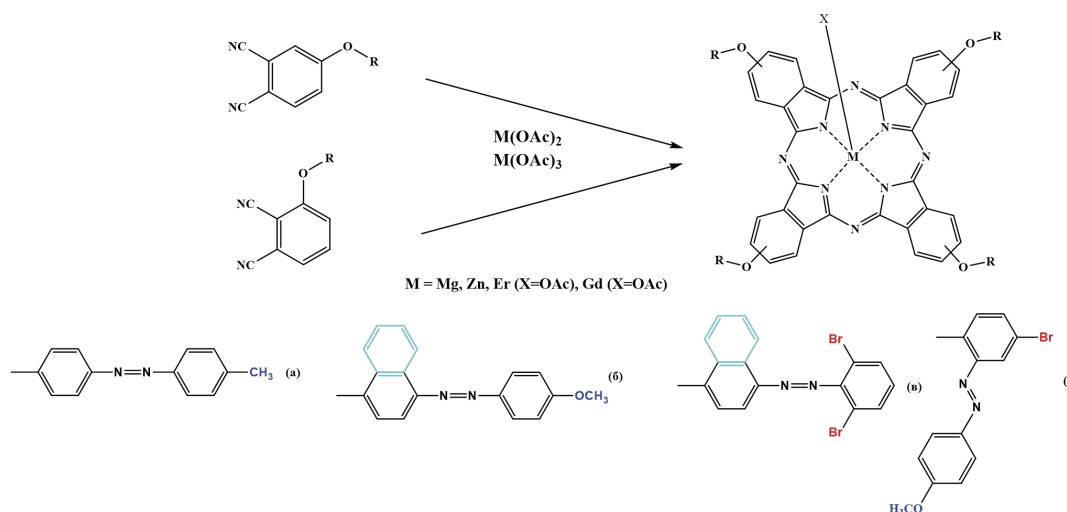


Схема 1

Полученные соединения были очищены методом колоночной хроматографии и инфицированы с помощью современных физико-химических методов. Изучены спектрально-люминесцентные, окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства металлокомплексов фталоцианинов.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕЗО-ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ КОРРИНОИДОВ

**Деревеньков И.А., Осокин В.С., Макаров С.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: derevenkov\_ia@isuct.ru*

Корриноиды представляют собой группу корриновых комплексов кобальта, наиболее известными представителями которых являются кобаламины. Кобаламины и близкие им по структуре соединения являются кофакторами ферментов, катализирующих реакции переноса метильной группы, изомеризации, дегалогенирования и другие процессы. Структура корринового макроцикла может подвергаться модификации по разным позициям, включая С10 (мезо)-положение. Известны мезо-бромированные и мезо-хлорированные кобаламины; сравнительно хорошо исследована их реакционная способность в процессах лигандного обмена, однако влияние мезо-галогенирования на редокс свойства кобаламинов практически не изучено.

В настоящей работе установлено, что введение атомов галогенов в мезо-положение кобаламинов приводит к значительному изменению их редокс свойств. Так, в отличие от незамещенного цианокобаламина мезо-бромированный цианокобаламин восстанавливается глутатионом до комплекса Со(II) в нейтральной среде. Реакционная способность мезо-галогенированных цианокобаламинов по отношению к глутатиону увеличивается при наличии в структуре лиганда с-лактонового цикла. Сделан вывод о том, что реакции, приводящие к указанным модификациям кобаламинов, могут повысить эффективность трансформаций кобаламинов внутри клетки при наличии мутаций в структуре СblС-белка.

Показано, что введение атомов хлора и брома в С10-положение коррина в комплексе коб(II) аламина с оксидом азота(II) значительно повышает его устойчивость по отношению к кислороду, а мезо-бромирование комплекса коб(II)инамида с оксидом азота(II) уменьшает скорость выделения NO.

Впервые получены мезо-фторированные циано- и аквакобаламины. Показано, что, в отличие от атома брома атом фтора остается в структуре кобаламинов при их восстановлении до комплексов Со(I).

Определены кинетические параметры и предложены механизмы указанных выше редокс реакций с участием мезо-галогенированных корриноидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10057).*

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУБФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА И ИХ АЗААНАЛОГОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Дубинина Т.В.<sup>а</sup>, Еремеев Р.О.<sup>а</sup>, Бурцев И.Д.<sup>б</sup>, Шibaева А.В.<sup>б</sup>, Сизов Л.Р.<sup>в</sup>, Филатова Н.В.<sup>в</sup>, Мумятова В.А.<sup>в</sup>, Рыбкин А.Ю.<sup>в</sup>, Кузьмин А.В.<sup>б,г</sup>, Милаева Е.Р.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: dubinina.t.vid@gmail.com

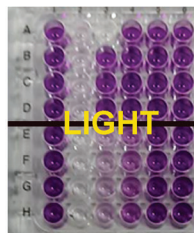
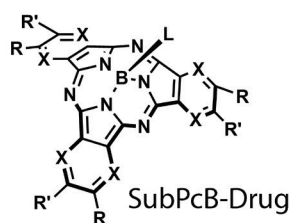
<sup>б</sup>ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>в</sup>ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>г</sup>МИФИ, Москва, Россия

Субфталоцианины бора (SubPcB), не склонные к агрегации, обладающие яркой флуоресценцией и высокими выходами генерации синглетного кислорода, являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, а также антибактериальной фотодинамической терапии. Одним из способов увеличения селективности и мультитаргетности действия является введение в фотосенсибилизатор физиологически активного вещества с собственной мишенью. В данной работе получена серия гибридных молекул состава «субфталоцианин-лекарство» (SubPcB-Drug), с различными периферическими заместителями.

В качестве лекарств выбраны нестероидный противовоспалительный препарат – диклофенак и противораковый препарат с антиандрогенной активностью – абиратерон. Определены фотохимические характеристики фотосенсибилизаторов: квантовые выходы синглетного кислорода,

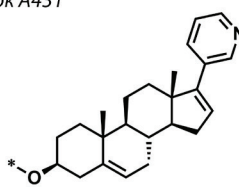
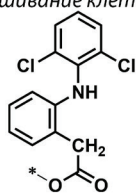


МТТ-окрашивание клеток A431

Бенгальский розовый

tBuSubPcB-DCF

- 1: R = tBu, R' = H, X = CH, L = DCF;
- 2: R = R' = Ph, X = CH, L = DCF;
- 3: R = R' = PhO, X = CH, L = DCF;
- 4: R = R' = Ph, X = N, L = DCF;
- 5: R = R' = p-tBuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = N, L = DCF;
- 6: R = R' = Ph, X = N, L = ABR;
- 7: R = R' = p-tBuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = N, L = ABR



кинетические параметры для триплетных состояний. С помощью конфокальной микроскопии показано преимущественное накопление SubPcB в лизосомах.

Наиболее перспективными свойствами обладает *трет*-бутил-замещенный субфталоцианин бора **1**, содержащий диклофенак в качестве аксиального заместителя, который проявил низкую темную цитотоксичность ( $IC_{50} > 30 \mu M$ ) и высокую фототоксичность ( $IC_{50} = 0.4 \pm 0.1 \mu M$ ) по отношению к клеточной линии эпидермоидной карциномы A431. Это значение фототоксичности в ~5 раз превышает соответствующее значение для эталонного фотосенсибилизатора Бенгальского розового.

Показана выраженная способность субфталоцианина **1** ингибировать рост грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* при освещении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-63-00016.

# ГИБРИДНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТО-ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(III) – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ ТИОАНИЗОЛА

**Дудкин С.В.<sup>1</sup>, Поливановская Д.А.<sup>1,2</sup>, Белова С.А.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2</sup>, Волошин Я.З.<sup>1,3</sup>**

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

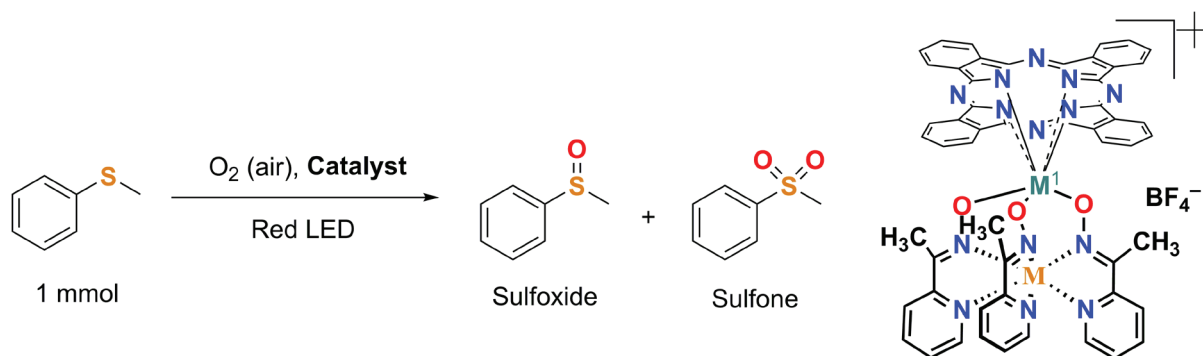
E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Псевдомакробициклические комплексы металлов, образованные сшивкой фталоцианинатами металлов как кислотами Льюиса (фталоцианинато-клатрохелаты), являются представителями нового перспективного класса клеточных комплексов обладающих уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

В частности, ранее нами было показано, что комплексы этого типа являются эффективными катализаторами радикальной полимеризации винильных мономеров, позволяющими регулировать ход этой реакции и влиять на свойства полимерных продуктов [2], а также эффективно катализируют окисление циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола [3]. На настоящем этапе нами изучалось фотокаталитическое окисление тиоанизола в присутствии фталоцианинато-сшитых трис-пиридиноксиматов железа, никеля(II) и кобальта(III), представленных на схеме.



Схема

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №24-23-00323).

## Литература

- [1] И.С. Антипин, М.В. Алфимов, В.В. Арсланов, и др. *Успехи химии*, **2021**, 90(8), 895–1107.  
 [2] S.V. Dudkin, A.S. Chuprin, S.A. Belova, e.a. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 5649–5659.  
 [3] Y.Z. Voloshin, S.V. Dudkin, S.A. Belova, e.a. *Molecules*, **2021**, 26, 336.

# ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

**Зорин В.П.<sup>1,2</sup>, Коблов И.В.<sup>1</sup>, Каскех В.<sup>2</sup>, Кравченко И.Е.<sup>1</sup>, Зорина Т.Е.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова» БГУ, Минск, Беларусь, E-mail: vpzorin@mail.ru

Иммобилизация молекул лекарственных соединений на носители из наноматериалов увеличивает точность их доставки к мишеням в организме, улучшает биодоступность посредством увеличения растворимости в водной среде (способствует преодолению различных физиологических барьеров). Использование наноносителей для введения тетрапиррольных фотосенсибилизаторов (ФС) открывает значительные перспективы для повышения результативности фотодинамической терапии онкологических и ряда других заболеваний. В качестве систем для введения ФС используются полимеры, полимерные и липидные везикулы, дендримеры, материалы на основе мезоформ углерода, циклодекстрины и др. Решающими факторами, определяющими эффект данного методического подхода для улучшения фармакокинетических свойств ФС, являются знание физико-химических механизмов их взаимодействия с наноструктурными материалами, стабильность получаемых комплексов, а также скорость диссоциации молекул лекарственного препарата из состава наноносителя.

В данной работе представлены результаты системного анализа структурных характеристик липидных везикул, полимеров, циклодекстринов, нагруженных различными типами порфириновых ФС. С использованием специально разработанных спектральных методов определена устойчивость данных структур и проведена количественная оценка скорости освобождения ФС в различных модельных и биологических системах [1–3].

Получены экспериментальные результаты, показывающие, что использование наноструктурных материалов оказывает существенное влияние на процессы распределения водонерастворимых ФС в клеточных и тканевых системах. Результативность применения различных наноносителей тесно связана с факторами, контролирующими равновесные и кинетические характеристики связывания ФС с наноструктурами. Показана возможность контролируемого изменения скорости освобождения ФС и, вследствие этого, модификации их распределения в биологических системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.03.7.2) и ГПНИ «Биотехнология-2» (задание 1.29.2).*

## Литература

- [1] I. Yakavets, M. Millard, V. Zorin, H.-P. Lassalle, L. Bezdetsnaya // *Journal of Controlled Release*, **2019**, 304, 268–287.
- [2] I. Yakavets, A. Francois, L. Lamy, M. Piffoux, F. Gazeau, C. Wilhelm, V. Zorin, A.K.A. Silva, L. Bezdetsnaya // *J. Nanobiotechnology*, **2021**, 19 (3), 2–18.
- [3] I. Yakavets, I. Yankovsky, T. Zorina, M. Belevtsev, L. Bezdetsnaya, V. Zorin // *Pharmaceutics*, **2021**, 13 (7), 1054–1066.



# НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ГЕТЕРИЛПОРФИРИНОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ЗАДАЧ

**Киселев А.Н.<sup>1</sup>, Лебедев М.А.<sup>1,2</sup>, Сырбу С.А.<sup>1,2</sup>**

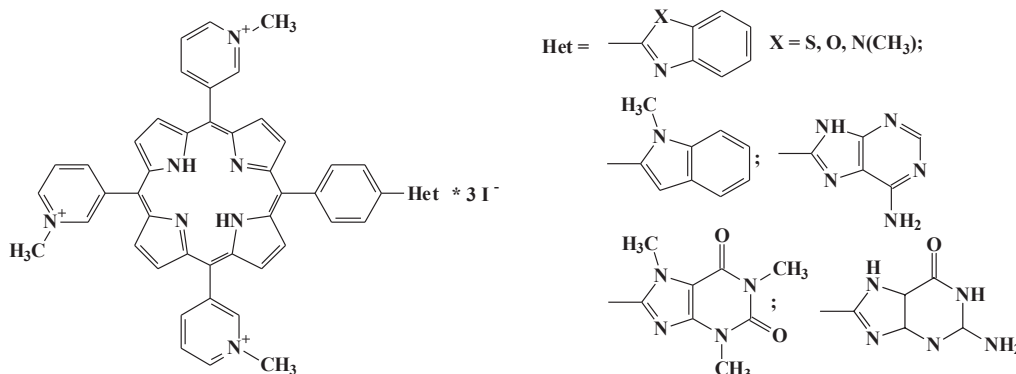
<sup>1</sup> *Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: kiselev\_an@isuct.ru, mishaell1993@ya.ru, ssa@isc-ras.ru*

Проблема борьбы с инфекционными заболеваниями остается приоритетной во многих областях медицины. Указанная проблема отягощается появлением новых патогенных бактерий с множественной лекарственной устойчивостью, не реагирующих на антибиотики, что затрудняет лечение. Наиболее перспективным методом для борьбы с патогенами, не вызывающим привыкания, является фотодинамическая инактивация (ФДИ) патогенов, в основе которой используется комбинированное действие света, кислорода и фотосенсибилизатора. Наиболее перспективными фотосенсибилизаторами для ФДИ являются тетрапиррольные макрогетероциклы на основе порфиринов, что обусловлено их уникальными фотохимическими свойствами и практически неограниченной возможностью функционализации для повышения нуклеофильности (придания молекуле растворимости в водных растворах) и селективности связывания с тем или иным биосубстратом.

Целью работы являлся направленный синтез несимметричных водорастворимых порфиринов, имеющих на периферии макроцикла остатки малых гетероциклических молекул, позволяющих осуществлять настройку на те или иные биомишени и регулировать гидрофобно/гидрофильный баланс. В качестве порфириновой платформы использовались наиболее доступные синтетические несимметричные производные тетрафенилпорфирина, получаемые смешано-альдегидной конденсацией с пирролом. «Привязка» гетерильных фрагментов осуществлялась с использованием метода металлокаталитической C-H активации. Гидрофильные свойства макромолекуле придавали кватернизацией периферийных пиридилных фрагментов. Подобраны оптимальные пути синтеза гетерилпорфиринов и условия проведения реакций (каталитическая система, растворитель, время).



Все полученные соединения охарактеризованы ЭСП, <sup>1</sup>H ЯМР и масс-спектрами. Индивидуальность и чистота полученных соединений подтверждена методами ТСХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00235).*

# РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В РЕАЛИЗАЦИИ ФОТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ I И II ТИПОВ

**Козлов А.В.<sup>1</sup>, Сизов Л.Р.<sup>1</sup>, Рыбкин А.Ю.<sup>1</sup>, Филатова Н.В.<sup>1</sup>, Горячев Н.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФИЦ проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

E-mail: lexsetlex@gmail.com

Терапия злокачественных новообразований является одной из острейших медико-социальных проблем современности, что требует развития высокоэффективных и малоинвазивных методов их терапии. Одним из таких методов является фотодинамическая терапия (ФДТ). История клинического применения данного активно развивающегося метода насчитывает уже более 40 лет, в течении которых он доказал свою высокую эффективность действия. В последнее десятилетие возрос интерес к так называемым фотосенсибилизаторам (ФС) «первого типа», для которых основным механизмом реализации фототоксического действия является генерация супероксид анион-радикала и других радикальных форм (в том числе и некислородных). Такие ФС, как правило, представляют собой диады донор-акцептор, которые при фотовозбуждении образуют состояние с разделенными зарядами, которое в дальнейшем передает электрон на кислород (Схема 1).

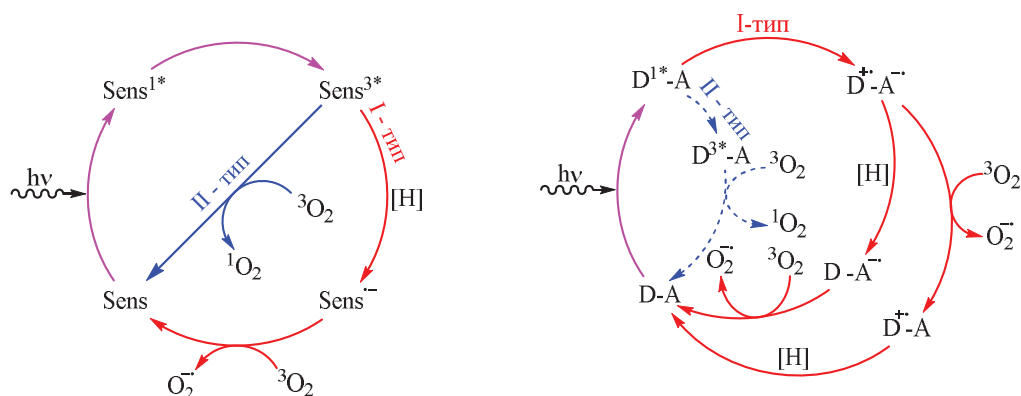


Схема 1. Фототоксическое действие первого и второго типа в классических фотосенсибилизаторах (слева) и диад донор-акцептор (справа).

В настоящем докладе нами рассматривается ряд диад типа «краситель-акцептор», полученных на основе красителей хлоринового, порфиразинового и цианинового ряда, а также акцепторных молекул – фуллерена  $C_{60}$  и перилендиимида (PDI). В докладе проведено сопоставление эффективности генерации синглетного кислорода и супероксида такими диадами, оцененное стандартными методиками в модельных системах, с эффективностью их *in vitro* фототоксического действия на культуру опухолевых клеток HeLa. Обсуждается роль различных механизмов реализации фототоксического действия как рассматриваемых диад, так и классических фотосенсибилизаторов.

Исследования проводилось в рамках госзадания (номер госрегистрации 124020500019-2).

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ 5.10.15.20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-Х, 23-У ПОРФИРИНОВ (X=O ИЛИ S; Y=N ИЛИ S)

**Кузьмин И.А., Жабанов Ю.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

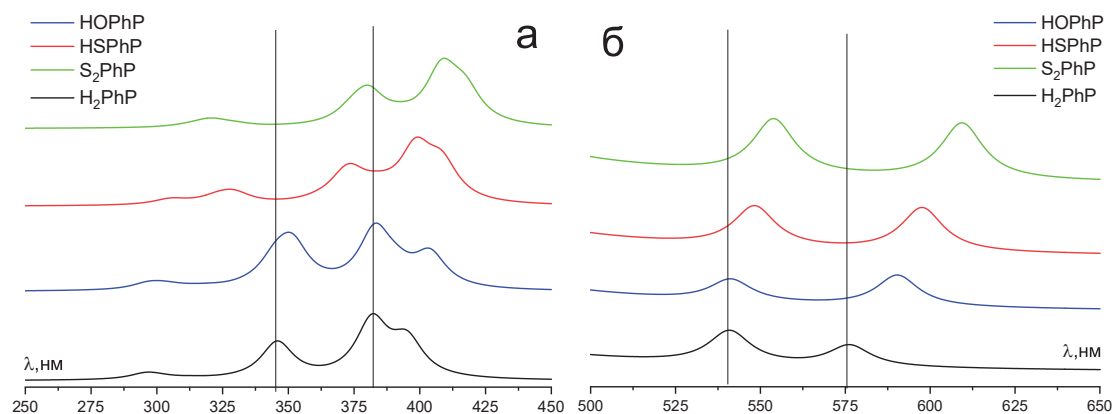
*E-mail: wonderful\_37@list.ru*

Гетеропорфирины, это соединения образующиеся в результате замены внутрициклического(их) атома(ов) N в молекуле порфирина на гетероатом(ы). Данная замена приводит к изменению физико-химических свойств, одним из которых является электронное строение.

В связи с тем, что порфирины и их родственные соединения применяются в качестве красителей и пигментов, то исследование их оптических свойств – важная задача современной химии порфиринов. Следует отметить, что электронно-абсорбционные свойства непосредственно связаны с электронным строением молекулы, и интересным представляется исследование влияние гетероатомного замещения внутрициклического атома(ов) N, на гетероатом(ы) S или O, на электронное строение и электронные спектры поглощения.

В данной работе, выполнена оптимизация структуры молекул в рамках гибридного функционала B3LYP с базисным набором cc-PVTZ. С использованием программного обеспечения AIMAll произведен топологический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$ , в терминах квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM), и смоделированы электронные спектры поглощения в рамках теории TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory), количество возбужденных состояний составляло 30.

На рисунке 1 представлены смоделированные электронные спектры поглощения свободных молекул  $H_2PhP$ ,  $HOPhP$ ,  $HSPhP$  и  $S_2PhP$ .



**Рис. 1.** Смоделированные электронные спектры поглощения молекул  $H_2PhP$ ,  $HOPhP$ ,  $HSPhP$  и  $S_2PhP$  в газовой фазе, в диапазоне от 250–450 нм (а) и 500–650 нм (б).

Так при замене внутрициклического атома(ов) N на атом(ы) O или S, происходит bathochromное смещение максимумов поглощения, что свидетельствует об уменьшении количества энергии, которое необходимо сообщить молекуле для перевода её в возбужденное состояние.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10126).*

# МИЦЕЛЛЫ ИОНОГЕННЫХ ПАВ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ

**Мамардашвили Г.М., Кайгородова Е.Ю.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*E-mail: gmm@isc-ras.ru*

Известно, что важнейшим свойством мицелл ионогенных ПАВ является способность к сольubilизации неполярных веществ в полярных жидкостях. Однако не менее интересным является возможность использования мицеллообразования как средства управления физико-химическими свойствами веществ в системах, с одинаковой полярностью, например, гидрофильных порфириновых молекул в водных средах.

Литература, посвященная вопросам взаимодействия гидрофильных порфиринов с молекулами катионных или анионных ПАВ весьма обширная, но неоднозначна. Единого представления о том, что представляют собой продукты таких взаимодействий, нет. Известно, что добавки ионогенных ПАВ к водным растворам порфиринов и фталоцианинов могут существенно менять их физико-химические свойства (повышать или понижать растворимость, приводить к тушению или разгоранию флуоресценции, изменять эффективность фотоиндуцированного переноса энергии между молекулярными фрагментами макроцикла, менять окислительное состояние катионов металла в координационном центре молекулы и т.д.).

В докладе представлен детальный анализ литературных и собственных экспериментальных данных авторов о поведении катионных и анионных порфиринов в водных растворах ионных ПАВ разной концентрации. На примере додецилсульфата натрия и бромида цетилтриметиламмония систематизированы результаты по размерам мицелл, иммобилизованных порфириновыми молекулами, а также по их сольubilизационной емкости и структуре, полученные методами спектрофотометрического и флуоресцентного титрования, ЯМР-спектроскопии и динамического светорассеяния.

Обсуждается зависимость комплексообразующих и спектрально-люминесцентных свойств порфирина от места расположения макроцикла относительно мицеллы – располагается ли он во внутренней части сферических или цилиндрических мицелл или находится вне ее. Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что мицеллообразование является эффективным средством управления процессами молекулярного распознавания и обратимого связывания субстратов различной природы, целенаправленного изменения флуоресцентных и фотосенсибилизационных свойств порфиринов и гибридных флуорофоров на их основе.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Институту химии растворов РАН (тема № 122040500043-7) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

# СОВРЕМЕННЫЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ДИЗАЙНУ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ СВОЙСТВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Мартынов А.Г.

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

*E-mail: martynov@phychе.ac.ru*

Первичным процессом, инициирующим фотодинамическую активность фталоцианиновых фотосенсибилизаторов, является поглощение света, поэтому квантово-химическая интерпретация электронных спектров поглощения является важной задачей, а разработка адекватных подходов, предсказывающих электронные спектры фталоцианинов, позволяет проводить направленный дизайн новых соединений с заданными свойствами. Среди таких подходов особое место занимает зависящая от времени теория функционала плотности (TD-DFT), активно используемая для предсказания энергий вертикальных переходов фталоцианинов и родственных соединений, констант спин-орбитального взаимодействия между синглетными и триплетными состояниями и т.п. Тем не менее, высокие требования к вычислительной мощности и длительность самих вычислений ограничивают возможности использования данного метода для интерпретации усложненных систем (расширенных фталоцианинов, многокомпонентных ансамблей и пр.), а также не позволяют проводить экспрессный скрининг спектральных свойств серий родственных соединений для выявления эфффектов заместителей.

Одним из подходов, позволяющих обойти ограничения, связанные с доступными вычислительными ресурсами, является использование упрощенного метода TD-DFT (sTD-DFT), предложенного в работах С. Гримме [1, 2]. Данный метод реализован в различных квантово-химических программах, в частности, в последних версиях пакета ORCA. Применение sTD-DFT к интерпретации спектров фталоцианинов и их аналогов с использованием функционала CAM-B3LYP и базисного набора 6-31G(d) позволяет сократить время расчетов на несколько порядков по сравнению с полным TD-DFT, что делает доступным применение упрощенного подхода даже на обычных ноутбуках! При этом, среднеквадратичная ошибка определения энергии вертикальных переходов, соответствующих Q-полосам ( $< 0.1$  эВ) заметно снижается по сравнению с полным TD-DFT ( $\sim 0.2$  эВ) для серий различных соединений [3].

В докладе будут рассмотрены примеры успешного применения метода sTD-DFT для анализа спектров поглощения периферийно- и непериферийно-замещенных фталоцианинов, а также их аналогов с расширенными ароматическими системами – безоаннелированных производных и тетрапирролов, аннелированных гетероциклами, рассматриваемых как перспективные фотосенсибилизаторы с поглощением в ближней ИК-области.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-13-00479).*

## Литература

- [1] S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 244104.
- [2] C. Bannwarth and S. Grimme, *Comput. Theor. Chem.*, **2014**, 1040–1041, 45–53.
- [3] A.G. Martynov, J. Mack, A.K. May, T. Nyokong, Y.G. Gorbunova and A.Y. Tsivadze, *ACS Omega*, **2019**, 4, 7265–7284.

# ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ СПОНТАННОГО ПЛОСКОКЛЕТОЧНОГО РАКА РОТОВОЙ ПОЛОСТИ У ЖИВОТНЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА КОМПОЗИЦИИ БАКТЕРИОХЛОРИНА

**Марюшина А.В.<sup>2</sup>, Давыдов Е.В.<sup>1,2</sup>, Любимцев А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Ветеринарная клиника «Росвет», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО РосБиоТех, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «ИГХТУ» г. Иваново, Россия

E-mail: Lyubimtsev\_av@isuct.ru

Актуальной задачей является лечение опухолей сложной локализации, одними из которых являются новообразования ротовой полости. При оперативных вмешательствах требуется удалить опухоль с захватом окружающих здоровых тканей, что, в условиях дефицита тканей, зачастую приводит к калечащим операциям и ухудшению качества жизни пациента. Фотодинамическая терапия является альтернативой оперативному вмешательству, которая позволяет избежать обширного иссечения тканей с нарушением анатомических структур.

Целью настоящего исследования явилось изучение эффективности применения фотодинамической терапии с фотосенсибилизатором бактериохлорин для лечения спонтанного плоскоклеточного рака ротовой полости у мелких домашних животных.

*Материалы и методы.* Пациентами были мелкие домашние животные со спонтанным плоскоклеточным раком (ПКР) ротовой полости: собаки (n = 3), в возрасте от 9 до 12 лет. У двух животных был ПКР ротовой полости II стадии, размер 2.3–3 см и у одного животного I стадии – 1.2 см в диаметре. В качестве фотосенсибилизатора (ФС) применяли композицию, которая представляет собой смесь 5,10,15,20-тетраакис(пиридин-3-ил)хлорина (ТЗРyСh) и 5,10,15,20-тетраакис(пиридин-3-ил)бактериохлорина (ТЗРyВСh) в соотношении 40:60 %. Введение осуществлялось в предварительно установленный внутривенный катетер в дозе 1 мг/кг. Через 3 часа после введения проводили облучение опухоли лазером с длиной волны 760 нм, с дозой 400–450 Дж. После чего животных отпускали с условием соблюдения светового режима в течении 48 часов.

*Результаты.* Все животные хорошо переносили процедуру ФДТ. В течении 2–3 дней после лечения наблюдался небольшой отек области облучения. У двух пациентов с I и II стадией отмечена полная регрессия опухоли, после 2 и 3 курсов ФДТ, соответственно (время наблюдения составило 210 дней – без признаков рецидивирования). У одного пациента со II стадией после 3 курсов наблюдается частичная регрессия. Таким образом, объективный ответ на лечение составил 100 % (полная регрессия – 66,7 %, частичная регрессия – 33,3 %).

*Выводы.* Фотодинамическая терапия с использованием в качестве фотосенсибилизатора композиции бактериохлорина является эффективным способом лечения плоскоклеточного рака ротовой полости у мелких домашних животных.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00600 (<https://rscf.ru/project/23-23-00600/>).



# ОСОБЕННОСТИ РОСТА ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ХОЛОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

**Пахомов Г.Л., Юнин П.А., Травкин В.В.**

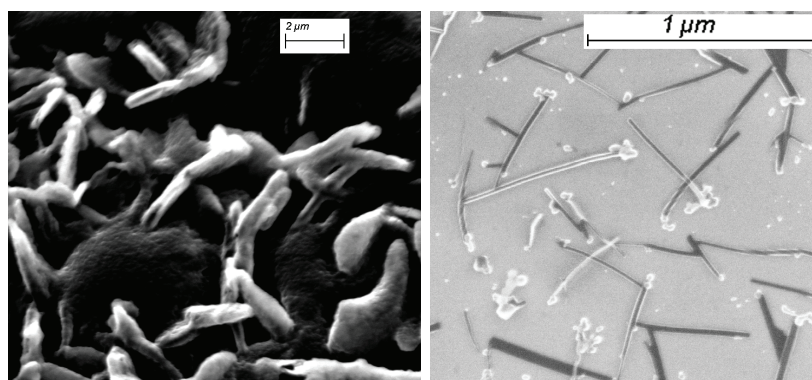
*Институт физики микроструктур Российской Академии наук, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: pakhomov@ipmras.ru*

В отличие от «супрамолекулярного агрегата», понимаемого как ансамбль из нескольких молекул, образующийся как правило за счет специфического взаимодействия в объемных фазах (растворах) и при равновесных условиях, тонкая пленка – гораздо более сложный и зависимый, привязанный к конкретному ростовому процессу, объект. Во-первых, она формируется в сильно неравновесных условиях, когда реализация специфического межмолекулярного взаимодействия затруднена из-за скорости процесса и взаимодействия с подложкой. Во-вторых, для адекватного описания свойств, её структура должна быть понятна не только на уровне ансамбля из нескольких соседних молекул, но и вплоть до макроскопического масштаба, то есть может включать одновременно несколько видов упаковки, границ раздела и пр. В-третьих, результат зависит не только от режимов осаждения, но и от природы ростовой поверхности, и от толщины, и даже истории образца, включая исходный примесный состав и условия хранения.

Стандартный набор подходов к изменению нано- и микроструктуры слоя состоит в повышении температуры подложки, в регулировке скорости осаждения и в модификации поверхности за счет введения дополнительных (адгезионных, буферных) подслоев, то есть в изменении термодинамической/кинетической составляющей процесса. Но каждый из этих способов либо накладывает дополнительные ограничения, например, температурные, либо добавляет лишний шаг к технологическому протоколу изготовления устройства.

В докладе представлены некоторые результаты наших исследований морфологии, оптических и проводящих свойств тонких пленок фталоцианина без металла  $H_2Pc$  и его комплекса с марганцем(II)  $MnPc$ , осажденных в слабом постоянном магнитном поле [1], в том числе на подложки при пониженной температуре. В качестве примера на Рис. 1 показана структура молекулярных агрегатов  $MnPc$ , выросших на кремниевой пластине при  $0^\circ C$  без внешнего поля (слева), и  $H_2Pc$  – при  $25^\circ C$  в поле  $5\text{ кГс}$  (слева).



**Рис. 1.** Изображения образцов, полученные методом СЭМ

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00414).*

## Литература

- [1] P.A. Yunin, Y.I. Sachkov, V.V. Travkin, G.L. Pakhomov. *MacroHeteroCycles*. **2022**, 15 (2), 74–84; P.A. Yunin, Y.I. Sachkov, V.V. Travkin, E.V. Skorokhodov, G.L. Pakhomov. *Vacuum*. **2021**. 194(12), 110584.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

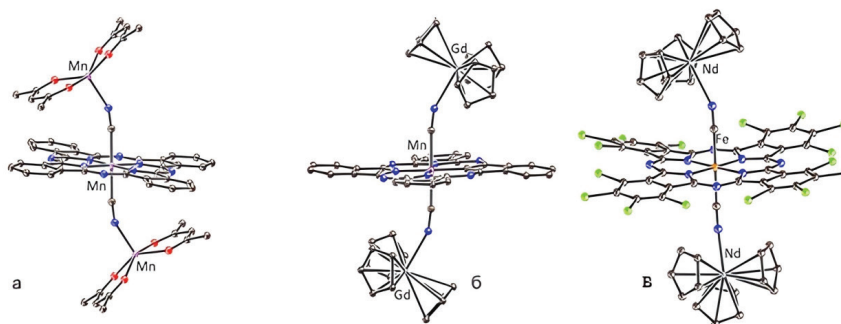
**Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.**

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: Nikita.romanov796@mail.ru

Металлофталлоцианины (МРС) представляют собой семейство макроциклических соединений, известных уже на протяжении века и применяемых в качестве промышленных красителей. Однако, обладая рядом перспективных свойств, в последнее время данные соединения привлекают научное сообщество как компоненты для создания различных функциональных материалов. Свойства МРС можно тонко настраивать модификацией их структуры различными способами, например, путем введения различных периферических заместителей в макроцикл, заменой центрального атома металла или введением разнообразных аксиальных лигандов. Таким образом, например, можно получать мультаядерные комплексы с перспективными магнитными свойствами.

В ходе проделанной работы нами были получены цианированные формы фталлоцианинов марганца(II) и железа(II), а также гексадекахлорфталлоцианина железа(II) путем координации двух цианогрупп в аксиальные положения макроциклов. На основе данных цианированных макроциклов, путем координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенила) гадолиния(III) и неодима(III) на цианогруппы, был получен ряд трёхъядерных комплексов (рис. 1).



**Рис.1.** Молекулярная структура: (а) дианиона  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \times (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-}$ ; (б) дианиона  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \times (\text{Cp}_3\text{Gd}^{\text{III}})_2\}^{2-}$ ; (в) дианиона  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{PcCl}_{16}) \times (\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}$ .

Все соединения были исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также SQUID магнитометрии. Установлено, что комплекс  $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  переходит в высокоспиновое ( $S=9/2$ ) состояние при пониженной температуре благодаря наличию в системе трех атомов марганца в различном спиновом состоянии ( $S=5/2$  и  $S=1/2$ ) и антиферромагнитному взаимодействию между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10207).

# НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И КРАСИТЕЛЕЙ РСAL И ФЕОФОРБИДА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОТЕРАНОСТИКИ

**Рыбкин А.Ю.<sup>1</sup>, Сизов Л.Р.<sup>1</sup>, Козлов А.В.<sup>1</sup>, Бондаренко С.Д.<sup>1,2</sup>, Филатова Н.В.<sup>1</sup>,  
Лапшина М.А.<sup>1</sup>, Мищенко Д.В.<sup>1,3</sup>, Курмаз С.В.<sup>1</sup>, Горячев Н.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Государственный университет просвещения, г. Мытищи, Россия

E-mail: alryb@icp.ac.ru

Разработка эффективных неинвазивных методов терапии онкологических заболеваний является актуальной задачей современного здравоохранения. С этой точки зрения крайне перспективным выглядит подход, реализованный в комплексе методов фототераностики – комбинации флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ). Применяемые в настоящее время в клинической практике препараты-фотосенсибилизаторы (ФС) не в полной мере соответствуют всем современным требованиям данных методов, и одним из способов повышения их эффективности является включение ФС в биосовместимые полимеры для увеличения их растворимости в воде и избирательности накопления в опухоли.

Нами был получен ряд композиций метилфеофорбида *a* (МФФ) и фталоцианина алюминия (PcAl) на основе биосовместимых сополимеров N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами различных составов, молекулярной массы и топологии. При растворении в воде они образуют стабильные растворы наночастиц (НЧ), для которых была проведена оценка физико-химических (растворимость, размер и стабильность в водных средах) и фотофизических (поглощение, флуоресценция) свойств, а также исследована эффективность генерации синглетного кислорода и фототоксическое действие *in vitro* на культуре опухолевых клеток HeLa.

Обнаружено, что при взаимодействии водных растворов исследуемых НЧ с модельными биологическими мембранами степень агрегации ФС резко снижается, а квантовый выход синглетного кислорода и сигнал флуоресценции возрастают. Так, было показано, что за счет высвобождения МФФ из НЧ в биологические структуры его фототоксическое действие на клетки HeLa в 1.5–2 раза превышает действие ФС сравнения – тринатриевой соли хлорина  $e_6$  [1], одного из наиболее эффективных препаратов для ФДТ, применяемых в настоящее время в клинической практике. С помощью флуоресцентной микроскопии *in vitro* изучены накопление в клетках и локализация НЧ, загруженных МФФ. Методом флуоресцентного имиджинга *in vivo* исследовано биораспределение инкапсулированного МФФ в органах и тканях.

Разработанный подход позволяет инкапсулировать гидрофобные ФС в амфифильные сополимеры и получать композиции, обладающие высокой растворимостью в воде, стабильностью и выраженным фотодинамическим эффектом, что показывает перспективность их применения в ФДТ, флуоресцентной диагностике и других биомедицинских приложениях.

Исследования проводилось в рамках госзадания (номер госрегистрации 124020500019-2).

## Литература

[1] A.Yu. Rybkin, S.V. Kurmaz, E.A. Urakova, et. al. *Pharmaceutics*. **2023**, 15, 273.

# АФФИННОСТЬ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА К ТЕТРАКАТИОННЫМ ПОРФИРИНАМ

**Светцова А.В.<sup>1</sup>, Лебедев М.А.<sup>1</sup>, Киселев А.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: arisgasvettsova@gmail.com

Клеточная оболочка бактерий защищает их от агрессивной среды и облегчает доступ к полезным питательным веществам. Большинство клинических антибиотиков не эффективны против грамотрицательных патогенов главным образом потому, что оболочка грамотрицательных бактерий содержит две отдельные мембраны и имеет очень низкую проницаемость. В основе барьера проницаемости лежат ограничительные свойства клеточной мембраны, усиленные транспортерами оттока, которые препятствуют внутриклеточному проникновению большинства молекул, за исключением специализированных медиаторов поглощения [1]. Появление грамотрицательных штаммов с множественной лекарственной устойчивостью ставит под угрозу эффективность даже крайних терапевтических методов лечения. Важность исследований, направленных на решение проблемы проницаемости клеточной оболочки и разработке новых подходов к борьбе с патогенами со множественной лекарственной устойчивостью, не вызывает сомнения. Для повышения проницаемости клеточной стенки используются пептиды [2], детергенты (кислоты, ЭДТА) [3], катионные ПАВ [4,5]. В данной работе проведена целенаправленная модификация порфирина с целью введения дифильного периферийного заместителя, аналогичного катионному ПАВ-бромиду цетилтриметиламмония, эффективно проникающего через клеточную стенку бактерий. Не менее важной частью работы являлось исследование взаимодействия полученного порфирина с сывороточным альбумином крови.

Тетра (4-триметиламмонийтетраметиленоксибензил)порфирин тетрабромид был получен алкилированием тетра(4-гидроксибензил)порфина до тетра (4-бромтетраметиленоксибензил)порфирина и его последующим аминированием триметиламином. Структура порфирина доказана методами <sup>1</sup>H ЯМР и MALDI-TOF.

Титрование белка раствором порфирина приводит к тушению флуоресценции белка, что свидетельствует о расположении тушителя на расстоянии не превышающем 10 Å [6] от флуорофоров (Trp 135 и Trp 214, расположенных в субдоменах IB и IIA белка). Константа аффинности БСА к синтезированному порфиру константа аффинности BSA к синтезированному порфиру составила  $1,32 \cdot 10^5$  (л/моль), что существенно выше аналогичной характеристики комплекса БСА с TMPyP.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-20140).*

## Литература

- [1] H. I. Zgurskaya, V. V. Rybenkov. Annals of the New York Academy of Sciences, 2020, 1459(1), 5–18.
- [2] <https://journals.asm.org/doi/abs/10.1128/iai.58.11.3724-3730.1990>
- [3] [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(00\)00307-X](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(00)00307-X)
- [4] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142523014555> <https://link.springer.com/article/10.1007/s11274-018-2472-1>.
- [5] B. Valeur, Molecular Fluorescence. Principles and Applications, Wiley, VCH, London, Weinheim (2002).

# РН – УПРАВЛЯЕМАЯ САМОАССОЦИАЦИЯ 5-[4'-(1'',3''-БЕНЗОКСАЗОЛ-2''-ИЛ)ФЕНИЛ]-10,15,20- ТРИС(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

**Скоробогаткина И.А.<sup>1,2</sup>, Сырбу С.А.<sup>1,2</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: Irina.Sk.01@mail.ru

Катионные и анионные формы порфиринов и их аналоги, участвующие во всех рН-зависимых физико-химических процессах широко используются в качестве перспективных компонентов новых материалов для фотоэлектроники, катализа, медицины [1–3]. Подавляющее большинство сведений о состоянии порфиринов в растворах в зависимости от рН получено для симметричных сульфозамещенных макрогетероциклов [4]. Несимметричность замещения в водорастворимом порфирином соединении, наличие моногетерильного заместителя не только изменяет гидрофильно/гидрофобный баланс, но и может привести к нетривиальному отклику на изменения рН среды. Поэтому целью данной работы являлось исследование состояния сульфозамещенного порфирина, содержащего остаток молекулы бензооксазола в водных средах при различном рН.

Исследуемый порфирин был получен с использованием реакции металлоорганического катализа из соответствующего монобромзамещенного тетрафенилпорфирина. Полученный гетерилзамещенный порфирин для придания растворимости в водных средах был сульфирован по фенильным фрагментам. 5-[4'-(1'',3''-бензооксазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин был выделен, структура порфирина подтверждена спектральными методами <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ , ppm: 9.00–8.95m (4H, H3,7,13,17), 8.69–8.67m (2H, H8,12), 8.52–8.51m (2H, H2,18), 8.22–8.20m (8H, H2,6-NPh), 8.07–8.05 m (8H, H3,5-NPh), 7.65–7.54m (4H, benzoxazole), –0.83 bs (2H, NH) (DMSO-d<sub>6</sub>); MALDI-TOF MS: m/z Calc: C<sub>51</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>, 972.0377; Found: 972.5528.

Установлено, что при переходе от рН=7.4 к слабокислым средам рН  $\approx$ 5 происходит самоассоциация порфириновых молекул. Методами спектроскопии и потенциометрии показано, что в исследуемых кислых растворах реализуется два равновесия:

порфирин $\times$ 2H<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  порфирин + 2H<sup>+</sup> (протонирование) и (порфирин $\times$ 2H<sup>+</sup>)<sub>n</sub>  $\leftrightarrow$  n (порфирин $\times$ 2H<sup>+</sup>) (образование ассоциатов кислотно-основного типа). В докладе представлены сведения о влиянии на положение указанных равновесий таких факторов как: ионная сила растворов, добавки органических растворителей, температура, ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-20140).

## Литература

- [1] J.R. Stromberg, A. Marton, H. L. Kee, C. Kirmaier, J. R. Diers, C. Muthiah, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, G. J. Meyer, D. Holtzen. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 15464–15478.
- [2] K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. *Handbook of porphyrin science*, **2012**, 652.
- [3] M. Presselt, W. Dehaen, W. Maes, A. Klamt, T. Martinez, W. J. Beenken, M. Kruk. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 14096–14106.
- [4] M.A. Castriciano, S. Cardillo, R. Zagami, M. Trapani, A. Romeo, L. M. Scolaro. *International Journal of Molecular Sciences*, **2021**, 22(2), 797.



# МОЛЕКУЛЯРНО-ПЛАЗМОННЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

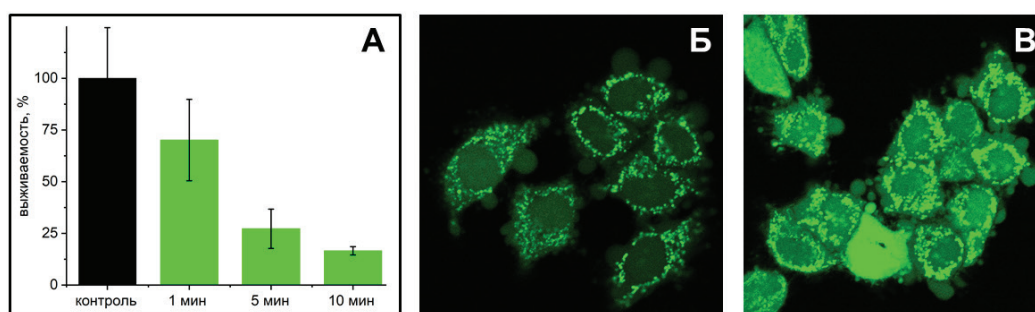
**Соловьева Е.В., Смирнов А.А., Солдатова Д.А., Шмакова А.В., Тыщенко А.А., Лукьянов Д.А., Конев С.А., Поволоцкий А.В.**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mails: solovyeva.elena.v@gmail.com, e.solovieva@spbu.ru*

Применение порфиринов, хлоринов и фталоцианинов в фотодинамической терапии (ФДТ) находится уже на стадии клинической практики. Однако поиск более эффективных и функциональных агентов продолжается, в том числе, по пути создания органо-неорганических систем на основе фотоактивных молекул и неорганических наночастиц, которые не только объединяют полезные свойства двух составляющих, но и могут демонстрировать синергетические эффекты, такие как усиление люминесценции, комбинационного рассеяния света и др. Наночастицы золота (НЧЗ) являются привлекательными кандидатами для разработки подобных гибридов, т.к. позволяют реализовать терапию на основе фототермического и фотодинамического эффектов одновременно [1].

Разработка гибридных агентов ФДТ требует оптимизации их состава и структуры. В частности, для металлических наночастиц, проявляющих эффект поверхностного плазмонного резонанса, эффективность генерации активных форм кислорода (АФК) зависит от расстояния между поверхностью металла и фотоактивной молекулой [2]. В работе освещаются основные этапы получения гибридных систем на основе НЧЗ и водорастворимого (N-метил-4-пиридил) порфирина метил тозилата (известного в англоязычной литературе как ТМРуР). Для серии гибридов с варьируемым расстоянием НЧЗ–ТМРуР будут представлены экспериментальные результаты по оценке их фотофизических свойств и фотодинамической активности. Оценка генерации АФК проведена как в водных растворах с использованием ловушки синглетного кислорода 1,3-дифенилизобензофурана, так и на клеточных образцах линии карциномы шейки матки с использованием зеленого красителя 2',7'-дихлородицианогидрофлуоресцеин диацетата (рис. 1).



**Рис. 1** Фототоксичность ТМРуР в присутствии НЧЗ (А) (возб. 650 нм, 5 мВт/см<sup>2</sup>); люминесцентные изображения генерации АФК в клетках HeLa, инкубированных с порфирином без (Б) и с (В) НЧЗ.

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект №122040800256-8). Авторы благодарят Научный парк СПбГУ.*

## Литература

- [1] V.V. Serra et al. *Nanomaterials*. **2022**, 12 (5), 1–13.  
 [2] А.В. Поволоцкий, Д.А. Солдатова, Д.А. Лукьянов, Е.В. Соловьева. *Химическая Физика*. **2023**, 42, 70–74.



## ПОЛУЧЕНИЕ ФИТОЛА ИЗ ФЕОФИТИНА А

Тулаева Л.А., Кучин А.В., Белых Д.В.

Институт химии, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

email: tulaeva65@mail.ru

Фитол и изомерный ему изофитол – непредельные спирты терпенового ряда – представляют интерес как исходные соединения в синтезе витаминов Е и К1, которые находят широкое применение в медицинской практике. Феофитин *a* с чистотой выше 90 % может быть получен из биомассы цианобактерии спирулины без применения хроматографии и может быть использован для получения фитола. В настоящей работе изучен способ получения фитола из феофитина *a* путём щелочного гидролиза фитилпропионатного заместителя феофитина. Гидролиз осуществляли при кипячении феофитина *a* в спиртовом растворе гидроксида калия в течение 30 минут. Полученный фитол выделяли методом колоночной хроматографии. Фитол идентифицирован на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . В продуктах гидролиза хлориновой фракции феофитина *a*, обнаружен хлорин  $e_6$ , идентифицированный по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в виде 13, 15 -диметилового эфира хлорина  $e_6$ , полученного в результате обработки смеси порфиринов хлориновой фракции метанолом в присутствии серной кислоты.

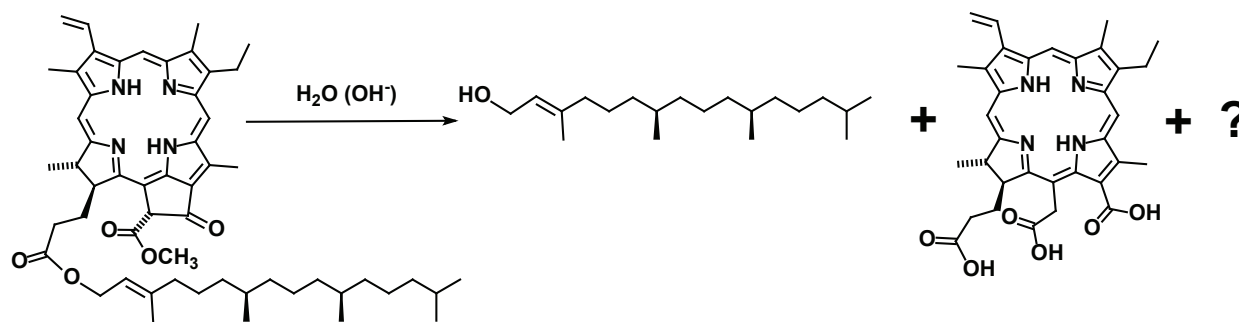


Схема 1

# НОВАЯ СТРАТЕГИЯ ОСАЖДЕНИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО КАТИОННОГО ПОРФИРИНА

**Юрина Е.С.<sup>1</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново

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

E-mail: [yurina\\_elena77@mail.ru](mailto:yurina_elena77@mail.ru)

Нуклеиновые кислоты – это жизненно важные полинуклеотиды, присутствующие во всех клетках любого живого организма, их анализ востребован в медицине (диагностика генетических заболеваний), в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, в криминалистике. Первым этапом при работе с нуклеиновыми кислотами является их выделение. Основными требованиями, предъявляемыми к методу выделения, является эффективное отделение нуклеиновых кислот от белков, а также минимальная степень фрагментации полученных препаратов. Следует отметить, что от чистоты, степени сохранности нуклеиновой кислоты будет зависеть результат последующих этапов работы, например, ПЦР, секвенирования, генотипирования и достоверность полученных результатов.

Выделение нуклеиновых кислот из образцов подразумевает: 1) разрушение клеточной стенки и клеточного ядра (как правило, для лизиса клеток сочетают химическое воздействие с нагреванием); 2) отделение ДНК от примесей (белков, липидов, сахаров и других химических компонентов клеток). К настоящему времени описаны три основные стратегии отделения ДНК от примесей: 1) жидкофазная экстракция; 2) твердофазная экстракция; 3) осаждение ДНК.

В данной работе предложена новая стратегия осаждения нуклеиновых кислот при помощи водорастворимого катионного порфирина, содержащего N-метилпиридильные фрагменты и остаток индола. 5-[4'-(1"-метилиндол-2"-ил)фенил]-10,15,20-трис(N-метилпирид-3'-ил)порфирин трииодид образует с низко- и высокомолекулярными нуклеиновыми кислотами седиментационно неустойчивые комплексы.

Методами адсорбционной спектроскопии было изучено взаимодействие синтезированного порфирина с репрезентативным короткоцепочечным олигонуклеотидом poly[d(GC)<sub>2</sub>], ДНК спермы лосося (ssDNA) и тимуса теленка (ctDNA). Три катионных группы выбранного порфирина обеспечивают растворимость соединения в водных и физиологических средах, а также способность соединения участвовать в образовании электролитного комплекса с противоположно заряженным фосфатным остовом одной из молекул ДНК, гетерильный заместитель (остаток индола) способен к интеркаляционному взаимодействию с другой молекулой ДНК. Таким образом, инициируется агрегация, и при достаточном количестве порфирина происходит седиментация комплекса. Скорость седиментации может быть увеличена при охлаждении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-13-00235).*

# ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ

Якубов М.Р.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань, Россия*

*E-mail: yakubovmr@mail.ru*

Металлопорфирины, являясь биомаркерами, и оставаясь в неизменном виде в процессах формирования нефтяных залежей, несут информацию о преобразованности нефтей, нефтематеринских пород, а также термической зрелости отложений и нефтей [1]. Нефтяные металлопорфирины (петропорфирины) представлены преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами. Основными гомологическими сериями являются этио-, дезоксофиллоэритроэтио- (ДФЭП), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (диДФЭП) порфирины, а также их родо-производные (родо-этио, родо-ДФЭП и родо-диДФЭП) [2]. Отношение ДФЭП к этиопорфиринам используют в качестве важного параметра для выявления источника нефти и ее зрелости. Другой причиной высокого интереса исследователей к порфиринам являются их уникальные фотофизические и каталитические свойства. Петропорфирины в ряде случаев могут стать перспективной альтернативой дорогостоящим синтетическим порфиринам. Однако, тяжелые фракции нефти (смолы и асфальтены), в которых концентрируются металлопорфирины, имеют чрезвычайно сложный компонентный состав. Для масс-спектрометрического исследования нефтяных металлопорфиринов требуется их предварительное выделение или концентрирование. В результате разработанного подхода [3–5], ключевым этапом которого является хроматографическая очистка ванадилпорфиринового концентрата на сульфокатионите, показана возможность извлечения широкой фракции ванадилпорфиринов (50–70 %) высокой спектральной чистоты из нефтяных асфальтенов и смол. Проведенные исследования позволили выявить различия в составе выделенных ванадилпорфиринов для различных нефтяных объектов. Анализ полученных очищенных ванадилпорфиринов методом масс-спектрометрии МАЛДИ позволил выявить распределение их основных типов и идентифицировать гомологи  $C_{27}$ - $C_{39}$  для асфальтенов и смол различных месторождений.

## Литература

- [1] O.V. Serebrennikova, T.Yu. Filippova, N.A. Krasnoyarova. *Petroleum Chemistry*. **2003**, 43 (3), 145–149.
- [2] X. Zhao, C. Xu, Q. Shi. *Springer International Publishing: Berlin*. **2015**, 39–70.
- [3] N.A. Mironov, K.O. Sinyashin, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, P.I. Gryaznov, Yu.Yu. Borisova, M.R. Yakubov. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. **2017**, 66 (8), 1450–1455.
- [4] N.A. Mironov, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, P.I. Gryaznov, Y.Y. Borisova, D.V. Milordov, E.G. Tazeeva, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, M.R. Yakubov. *Energy & Fuels*, **2018**, 32, 161–168.
- [5] N.A. Mironov, D.V. Milordov, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov. *J. Porph. Phthal.* **2020**, 24 (4), 528–537.

# HYDROPHOBIC BODIPY PHOTSENSITIZERS AND THEIR WATER-SOLUBLE FORMS BASED ON PLURONIC® MICELLES

**Antina L.A.<sup>1</sup>, Kalinkina V.A.<sup>1,2</sup>, Kalyagin A.A.<sup>1</sup>, Berezin M.B.<sup>1</sup>, Antina E.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 1 Akademicheskaya Str., 153045, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: lyubov.antina@mail.ru*

BODIPY dyes are versatile molecules for designing new photosensitizers (PSs) or fluorescent theranostics for photodynamic therapy (PDT) and antimicrobial photodynamic therapy (APDT). The BODIPY-based PSs possess essential characteristics required for both PDT and APDT, including biocompatibility and excellent accumulation in cancer cells, as well as pronounced activity against various types of pathogenic microorganisms. Classical alkyl-substituted BODIPY luminophors typically exhibit intense fluorescence but lack significant phosphorescence. The simplest and most well-known strategy for partial energy redistribution from the excited singlet state to the triplet state is the “heavy atom effect” due to the introduction of bromine or iodine atoms into the BODIPY molecules. Another way is BODIPY dimerization to create heavy-atom-free BODIPY PSs, which seems are more appealing as PSs. The main features of the BODIPY dyads are determined by the positions of monomeric fragments attachment and the nature of the spacers connecting these domains. But the disadvantage of BODIPY dyads is a more difficult synthesis procedure with low yields. Moreover, the rather large sizes of dyad molecules complicate the task of choosing their delivery systems that are desirable for further use in biomedicine. As a result of our studying a series of BODIPYs, the most promising both types PSs were selected: mono-Br-substituted monochromophoric BODIPYs and halogen-free BODIPY dyads. Since a significant challenge in the study and application of BODIPY PSs in aqueous media is their high hydrophobicity and aggregation quenching (ACQ) effect, the second part of our research was focused on their water-soluble forms obtaining. The most successful method for solubilizing BODIPY has been found to be encapsulating the luminophore into micelles of amphiphilic block copolymers Pluronic®. It is known for its low toxicity and typically allows for high solubilization efficiency while maintaining the important spectral properties of loaded photoactive compounds in an aqueous (physiological) environment. We carried out a comparative analysis of BODIPY PSs solubilization efficiency and its spectral properties in the composition of supramolecular BODIPY@Pluronic systems obtained by different techniques.

*This work was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00206 <https://rscf.ru/project/23-23-00206/>.*

# DIIDO-SUBSTITUTED *MESO*-BODIPY ESTERS AS EFFECTIVE PHOTSENSITIZERS

**Belyakova E.Yu.<sup>1,2</sup>, Ereemeeva Yu.V.<sup>2</sup>, Guseva G.B.<sup>2</sup>, Antina E.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

E-mail: katy\_belyakova@mail.ru

Nowadays global growth of antibiotic resistance has become one of the serious health problems in many countries of the world. Concern about the increasing number of pathogenic bacteria resistant to current antibiotics is exacerbated by the fact that very few new antibiotics are under development. Currently, the photodynamic inactivation method based on the use of photosensitizers (PSs) is actively evolving. In order to develop new effective PSs on the platform of halogenated boron(III) dipyrromethenes, the goal of our research was to obtain and study the effect of iodination and solvent properties on spectral, generation characteristics, photostability and lipophilicity of BODIPYs containing ester residues in the methyl *meso*-spacer, including active monoterpenoids (Fig. 1).

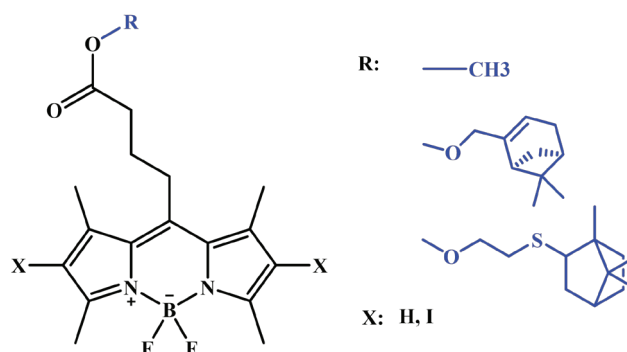


Fig. 1. Molecular structure of *meso*-ester-BODIPYs.

All studied BODIPY dyes are endowed with intense chromophoric properties ( $\lg \epsilon \sim 4.61\text{--}5.02$ ) at  $\lambda = 497\text{--}536$  nm. Contrary to diiodisubstituted analogues tetramethylated BODIPY esters have intense fluorescence ( $\phi^f \sim 75\text{--}100\%$ ) at  $\lambda = 513\text{--}520$  nm. The introduction of iodine atoms into the dipyrromethene core of BODIPY causes a noticeable red shift of the maximum of the absorption and fluorescence bands (up to 36 nm and 42 nm respectively) and in the quenching of the fluorescence up to  $\phi^f \sim 1\text{--}6\%$ . Moreover, it is important to note that diioded complexes are endowed with the capacity to effectively (up to  $\Phi\Delta \sim 80\%$ ) generate singlet oxygen. In addition, the studied *meso*-ester-BODIPYs turned out to be stable for a long time (more than a week) in aqueous ethanol solutions with a pH of 1.65–9.18. The introduction of an ester substituent into the methyl *meso*-spacer of BODIPY allows to increase the stability of the dyes to UV exposure up to  $\sim 1.5\text{--}3$  times. It has been demonstrated that the affinity to lipid biostructure in luminophores is noticeably higher (by almost  $\sim 1.3$ ) times compared to *meso*-unsubstituted analogues.

The sufficiently high quantum yields of singlet oxygen generation, long-wavelength emission maximum and high affinity to lipid biostructures demonstrate the possibility of potential usage of halogen-substituted *meso*-BODIPYs as effective photosensitizers for biological research.

# STRATEGY FOR DEVELOPING A PROMISING PHOTSENSITIZER: FROM MOLECULAR DESIGN TO CLINICAL TRIALS

**Berezin D.B.<sup>1</sup>, Kustov A.V.<sup>2</sup>, Morshnev P.K.<sup>2</sup>, Zorin V.P.<sup>3</sup>, Zorina T.E.<sup>3</sup>, Abramova O.B.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Tekhnology, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>2</sup>*United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Laboratory of Biophysics and Biotechnology, Belarussian State University, Minsk, Belarus'*

<sup>4</sup>*Laboratory of Experimental Photodynamic Therapy, A.F. Tsyb Medical Radiological Research Center, Obninsk, Russian Federation*

E-mail: berezin@isuct.ru

Development of novel innovative photosensitizers (PSs) for combined therapy of oncological deceases and localized infections is an important issue allowing to make drugs with a synergistic effect [1–2]. The compound to be named a photosensitizer for medical application has to be subjected beforehand to a series of multidisciplinary studies [3–6]. Becoming clear, that an idea to create an ideal photosensitizer is unrealizable due to requirements to these drugs are provided by independent parameters taken from different fields of science.

Here we present the results of our extensive and continuing series of investigations of chlorophyll-derived pigments as potential sensitizers for antimicrobial and antitumor photodynamic therapy (PDT) [3–6].

The pool of physical chemical, photophysical, biophysical and related investigations of PSs was performed including the studies of

- singlet oxygen generation,
- amphiphilic properties and drugs partition in biphasic systems modelling biological environment “cell membrane – biological liquid”,
- aggregation in aqueous or water-rich solutions,
- solubilization studies dealing with the interaction of PSs with a biocompatible passive carriers of micellar and polymer type, etc.,
- interaction with transport proteins of blood and mechanisms of PS selective uptake by tumor cells,
- drug dosage forms preparation.

The pool of biological and microbiological *in vitro* and *in vivo* investigations performed are:

- *in vitro* and acute (LD<sub>50</sub>) toxicological studies,
- accumulation and distribution of PSs in malignized cells and organelles,
- *in vivo* photodynamic efficacy of PSs tested on the transplanted tumors of laboratory animals,
- *in vitro* archive and hospital bacterial strains photoinactivation (efficacy of APDT),
- *in vivo* bacterial pathogens inactivation (animals).

Further expanded preclinical studies are required.

*The work was supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project № FZZW-2023-0009.*

## References

- [1] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, N.S. Kuzmina et al. *Macroheterocycles* **2022**, 15(4), 207–304.
- [2] M. Grin, N. Suvorov, P. Ostroverkhov, V. Pogorilyy et al. *Biophys. Rev.* **2022**, 14, 941–963.
- [3] L.G. Arnaut, M.M. Pereira, *Chem. Comm.*, **2023**, 59, 9457–9468.
- [4] A.V. Kustov, P.K. Morshnev, N.V. Kukushkina et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 5294.
- [5] A.V. Kustov, D.B. Berezin, V.P. Zorin, P.K. Morshnev et al. *Pharmaceutics* **2023**, 15, 61.
- [6] P.K. Morshnev, E.A. Drondel, A.V. Kustov et al. *J. Mol. Liq.* **2023**, 123116.



# BIOMEDICAL CAPABILITY OF AMPHIPHILIC PORPHYRINS WITH PYRIDYL MOETITIES

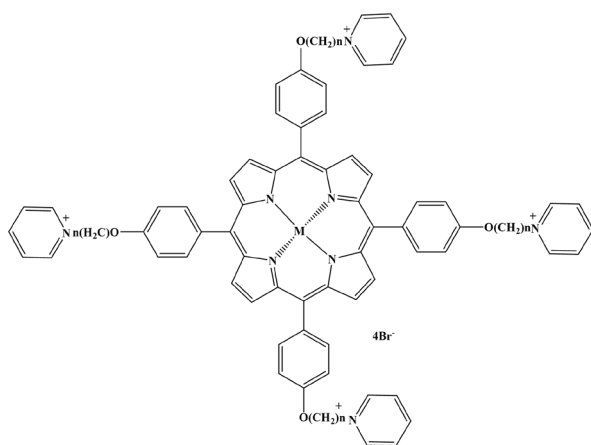
**Bragina N.A.<sup>1</sup>, Savelyeva I.O.<sup>1</sup>, Krumkacheva O.A.<sup>2</sup>, Zhdanova K.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

<sup>2</sup>International Tomography Center SB Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: n.bragina@mail.ru

Tetrapyrroles have found applications in various fields of the techniques and medicine. Porphyrins were studied as catalysts, sensors, photosensitizers (PS) photodynamic therapy (PDT), boron-neutron capture therapy (BNCT) and teranostic agents, etc. Synthetic porphyrins can be classified by the charge of the macrocycle as cationic, anionic or neutral compounds. Among these derivatives cationic porphyrins received great attention as PSs in PDT and antimicrobial PDT [1]. Derivatives of 5,10,15,20-tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin (TMPyP) are the most studied compounds of these class.



**Fig.1.** General structure of cationic porphyrins

In our work we have focused on the elaboration of the synthetic procedures and applications of cationic porphyrins with pyridyl moieties on the macrocycle periphery, a general structure of these porphyrins is shown in Fig.1. A number of porphyrin derivatives have been synthesized varying the number of cationic groups, length of the spacer between the macrocycle and cationic group, central metal atom. The synthesized compounds were studied as PSs for antimicrobial PDT. It was shown, that received compounds have pronounced photoinduced antimicrobial activity on the *S.aureus*, *E.coli* strains and Herpes simplex virus-1 [2]. Moreover, increase of the pyridyl moieties amounts positively influences on the antimicrobial porphyrin activity.

As the PSs for PDT these compounds also showed good results. Thus, no dark toxicity was shown and photoinduced IC<sub>50</sub> values were ~20–30 nM. Interestingly, cationic porphyrins have a greater toxic effect on the cancer cells A431 compared to the normal HaCat cells.

Also, we have studied the interaction of these cationic porphyrins with biomacromolecules such as albumin and DNA. The binding between porphyrins and macromolecules was established by UV-vis and fluorescence spectroscopy, circular dichroism and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The binding constants were of 10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> values for the DNA and 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> for the albumin. It was confirmed that cationic porphyrins with pyridyl moieties have several binding sites in albumin: a site in the IB subdomain, a Sudlow I site, and a Sudlow II site, as for DNA these compounds act as intercalators.

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project №22-73-10176).*

## References

- [1] Savelyeva IO, Zhdanova KA, Gradova MA, Gradov OV., Bragina NA. *Curr. Issues Mol. Biol.* 2023, 45, 9793–9822. <https://doi.org/10.3390/cimb45120612>.
- [2] Zhdanova KA, Savelyeva IO, Ezhov AV, Zhdanov AP, Zhizhin KY, Mironov AF, Bragina NA, Babayants AA, Frolova IS, Filippova NI, Scliankina NN, Scheglovitova ON. *Pharmaceuticals* 2021, 14, 242. <https://doi.org/10.3390/ph14030242>.

# STABILIZATION OF HIGHER 3D ELEMENT OXIDATION STATES WITH THE PARTICIPATION OF PORPHYRAZINE AND ITS ANALOGUES: QUANTUM CHEMICAL DESIGN

Chachkov D.V.<sup>1</sup>, Mikhailov O.V.<sup>2</sup>

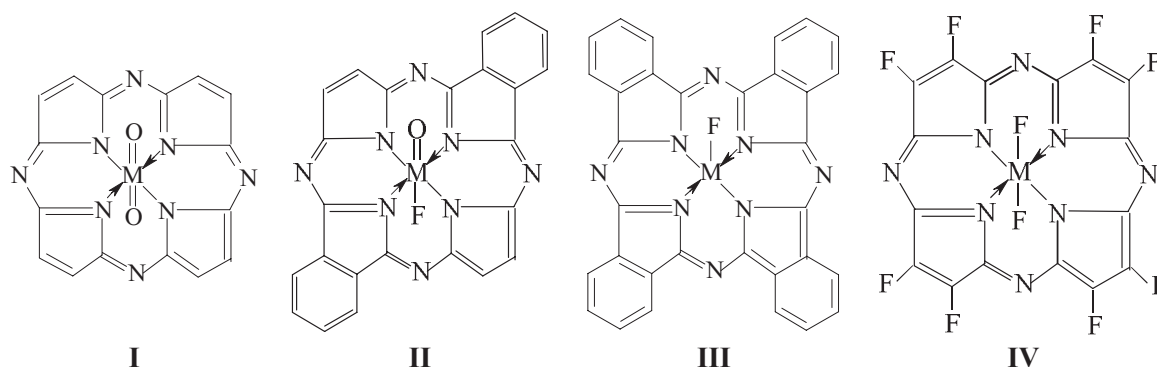
Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of the RAS”

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E-mail: ovm@kstu.ru

The problem of stabilization of higher oxidation states, and primarily *d*- and *f*-elements, has always aroused considerable interest among researchers in the field of inorganic and coordination chemistry [1]. One of the techniques aimed at solving this problem can be the formation of complexes containing macrocyclic ligands with donor nitrogen and/or oxygen atoms, and axially oriented acido ligands with donor atoms of elements with high electronegativity. The former include, in particular, porphyrazine and its alkyl-, aryl- and other derivatives; the latter include fluoro- and oxo-ligands.

The given review report presents our most important results on the possibility of stabilizing higher oxidation states of such 3*d* elements as Fe(VI), Co(V), Co(VI), Ni(V), Ni(VI), Cu(IV), Zn(III) and Zn(IV) using quantum chemical modeling by DFT method of molecular and electronic structures of heteroligand coordination compounds with C.N. = 5 and C.N. = 6, containing the above complexing agents, where porphyrazine, *trans*-di[benzo]porphyrazine, tetra[benzo]porphyrazine (phthalocyanine) and perfluoroporphyrazine act as macrocyclic ligands, F<sup>-</sup> and/or O<sup>2-</sup> as axial ligands. Examples of such compounds are complexes of types **I-IV** (where M is a 3*d* element), some of which are described in [2–4]. According to the above simulations carried out by three variants of



DFT, namely DFT B3PW91, DFT OPBE/TZVP and DFT M06/TZVP, all they are capable of independent existence, at least in the form of individual isolated molecules. In this case, type IV compounds stand out from all the others in that for them the values of the standard enthalpy of formation  $\Delta_f H_{298}^0$  and the standard Gibbs energy of formation  $\Delta_f G_{298}^0$  are negative values, whereas for all other above-mentioned complexes they are positive.

## References

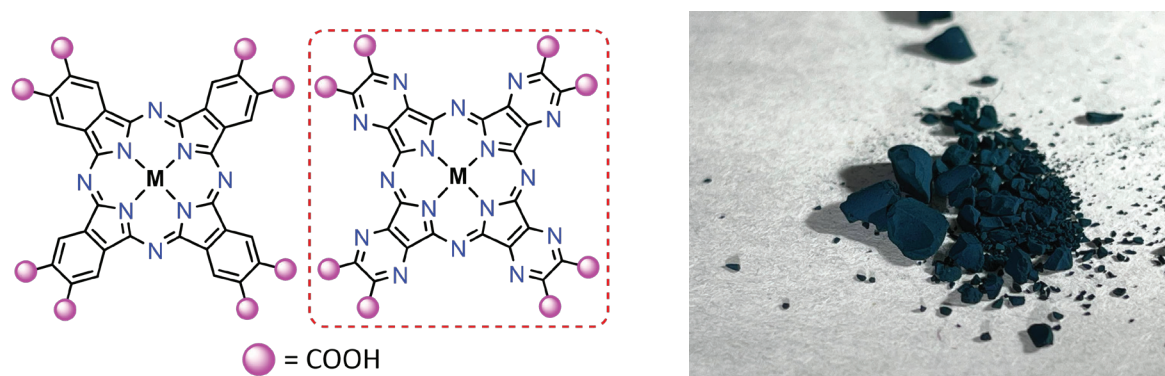
- [1] Kiselev YM, Tretiakov YD. *Russ. Chem. Revs.* **1999**, 68 (5), 365–379.
- [2] Mikhailov OV, Chachkov DV. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (4), 1494.
- [3] Chachkov DV, Mikhailov OV. *J. Porphyrins & Phthalocyanines* **2022**, 26 (2), 222–231.
- [4] Chachkov DV, Mikhailov OV. *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**, 108 (1), 107526.

# OCTACARBOXY TETRAPYRAZINOPORPHYRAZINE AS PERSPECTIVE BUILDING BLOCKS FOR METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Chufarin A.E.<sup>1</sup>, Skvortsov I.A.<sup>1</sup>, Lazovskiy D.A.<sup>1</sup>, Stuzhin P.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

Phthalocyanines (Pcs) and their azaanalogues containing fused pyrazine rings instead of benzene fragments (tetrapyrazinoporphyrazines, TPyzPzs) are widely studied due to the unique spectral, photophysical and coordination properties determining their application in different fields – not only as dyes, but also, as fluorophores and photosensitizers in medicine, semiconducting materials for organic electronics, redox catalysts etc. They are used as key building blocks for design of functional materials and molecular devices [1]. Introduction of peripheral carboxyl groups endows Pc-type macrocycles with solubility in water and octacarboxy substituted phthalocyanines were explored as photosensitizers, (photo)catalysts, and electrode materials for lithium-ion batteries. Phthalocyanine with peripheral carboxy groups were also successfully used as building blocks for design of nanomaterials and organic frameworks (COF, MOF) [2, 3]. Substitution of benzene rings in Pcs by electron-deficient pyrazine fragments in TPyzPzs increases the acceptor properties of the macrocycle, and often enhances its photophysical and catalytic properties [1]. Carboxy-substituted TPyzPz were studied in [4] as potential photosensitizer, however, organic frameworks based on TPyzPz are unknown. In this report we discuss the synthesis of octacarboxy TPyzPzM, their identification spectral-luminescence properties and application in the design of organic frameworks.



**Fig. 1.** The structure of the compound under study (left) and a photograph of the resulting metal-organic framework (right)

*This work was supported by Russian Science Foundation (grant RNF 23-43-00136)*

## References

- [1] Novakova V, Donzello MP, Ercolani C, Zimecik P, Stuzhin PA. *Coord Chem Rev* 2018, 361, 1–73.
- [2] Han B, Ding X, Yu B, Wu H, et al. *JACS* 2021, 143, 7104–7113.
- [3] Golovashova ES, Mengel YS, Ageeva TA, et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2017, 91, 2122–2125.
- [4] Chufarin AE, Skvortsov IA, Lazovskiy DA, Stuzhin PA. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2024, 452, 115564–115575.

# (BR)<sub>2</sub>-BODIPY PHOTSENSITIZERS: INFLUENCE OF FUNCTIONALIZATION FEATURES ON PHOTOPHYSICAL, PHOTOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND AGGREGATION BEHAVIOR IN SOLUTIONS

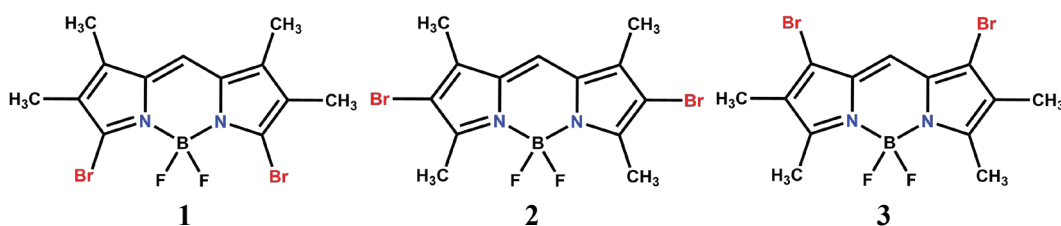
**Dogadaeva S.A., Kalyagin A.A., Ksenofontov A.A., Antina L.A., Berezin M.B., Antina E.V.**

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*E-mail: sonya\_dogadaeva@mail.ru*

Currently, due to the growing number of oncological diseases and the use of photodynamic therapy (PDT) techniques for their diagnosis and treatment, there is a need for biocompatible theranostic agents with the functions of both luminescent biomarkers and singlet oxygen generators. Dihalogen-substituted boron(III) dipyrromethenes (BODIPY) have proven to be promising PDT agents; however, in most of them, with a high quantum yield of singlet oxygen generation, the fluorescence is almost completely quenched. Another problem with the practical use of BODIPY, including in cancer PDT, is its high hydrophobicity and tendency to aggregate in physiological media.

In this regard, the goal of the work was to obtain dibromo-BODIPY, study their spectral properties in solutions of organic solvents and aggregation behavior in aqueous-organic media.



The results obtained showed that the studied chromophores are characterized by two-band absorption spectra typical for BODIPY. Maximum of the intense absorption band is in the range of 525–543 nm. The position of bromine atoms does not significantly affect the type of spectrum and the position of the intense band maximum. The transition from nonpolar to polar solvents shifts  $\lambda_{1\max}$  in the electronic absorption spectra (EAS) of **1–3** to the blue region. The introduction of two bromine atoms into the molecule leads to quenching of the **1–3** fluorescence in the series  $(\alpha\text{-Br})_2\text{-BDP} < (\beta\text{-Br})_2\text{-BDP} < (\beta'\text{-Br})_2\text{-BDP}$  from 66 % to 13 %. In this case, the intensity of singlet oxygen generation increases in the same series to 75 % (compound **3**). A study of the **1–3** photostability showed that destruction processes occur in two stages: first, dehalogenation of the complexes occurs, and then destruction of the dipyrromethene chromophore occurs. The photostability of **1–3** in cyclohexane decreases in the order  $\mathbf{3} \approx \mathbf{2} > \mathbf{1}$ , and compounds **2** and **3**, halogenated at  $\beta, \beta'$ - and  $\beta', \beta''$ -positions, are very close in this characteristic. In the solution of aromatic benzene, the complexes turned out to be more resistant to UV radiation. The thermal stability of **1–3** was studied in an inert atmosphere of argon. Thermal destruction of dibromine-substituted complexes, as in the case of photodestruction, occurs in two stages. The temperature of the onset of thermal destruction of chromophores **1–3** varies in the range of 224–251°C. The most stable was  $(\beta'\text{-Br})_2\text{-BDP}$ , the least stable –  $(\alpha\text{-Br})_2\text{-BDP}$ . The studied dibromo-substituted boron(III) dipyrromethates are characterized by the formation of non-fluorescent H-aggregates in a mixed THF-water THF-water solvent with a water content in the mixture of more than 70 %. Thus, among the studied complexes,  $(\beta\text{-Br})_2\text{-BDP}$  is the most promising for use as a theranostic because it combines optimal fluorescence intensity and singlet oxygen generation, and high photostability.

# COORDINATION COMPLEXES OF METAL PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Kuzmin A.V.<sup>2</sup>, Khasanov S.S.<sup>2</sup>, Konarev D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

<sup>2</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka

E-mail: maksimfaraonov@yandex.ru

Metal phthalocyanines (MPc) and their analogues are widely used for preparation of various functional materials. The coordination of different fragments to the central metal atom of MPc or to the periphery of the macrocycle is one of the ways to modify structures and properties of such materials.

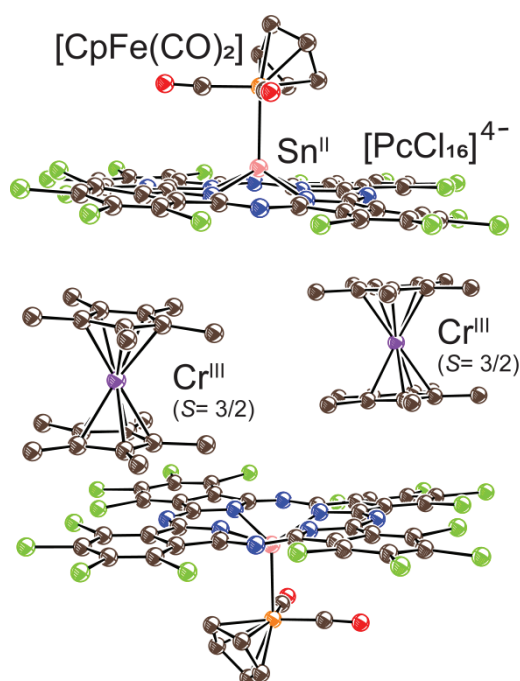


Fig. 1. Coordination fragment of the complex based on tin(II) hexadecachlorophthalocyanine

We have developed methods for the synthesis of coordination compounds based on MPcs and phthalocyanine-related macroheterocycles with metal-metal bonds with various transition metal compounds. A series of coordination complexes were obtained in the form of crystals, and their structures, optical and magnetic properties were studied. It has been shown that in such red-ox systems the active Pc ligand can be in the dianionic, trianion-radical or tetraanionic states. In compounds with a trianion radical macrocycle, the unpaired electron, delocalized on the macrocycle, participates in magnetic interactions. Of particular interest are formally neutral complexes with a paramagnetic trianion radical macrocycle. In such complexes, a dense packing of macrocycles is observed, which leads to strong magnetic interactions (the exchange interaction  $J$  reaches -180 K).

It has been shown that metal phthalocyanines and a number of other macrocycles can be used as paramagnetic ligands for transition metal complexes. Such compounds are highly soluble, which is unusual for macroheterocycles, have intense absorption over a wide range, and strong magnetic exchange between paramagnetic macrocycles can be observed in them. The developed methods can be used for the targeted synthesis of materials with desired properties.

The work was supported by the grant №21-73-10207 of the Russian Science Foundation.

## References

- [1] Faraonov M.A., Yudanov E.I., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *CrystEngComm* 2023, 25, 4620-4637.
- [2] Faraonov M.A., Yudanov E.I., Kuzmin A.V., Yakushev I.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dalton Trans.* 2023, 52, 12049-12056.
- [3] Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Yakushev I.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023, e202300407.



# SYNTHESIS OF FIRST DIAZATRIPYRRINS BY DEBORYLATION AND RING-OPENING OF BORON(III) SUBPORPHYRAZINES

Fazlyeva A.M., Skvortsov I.A., Stuzhin P.A.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mails: alinamf@mail.ru; ivanskvortsov@mail.ru; stuzhin@isuct.ru

Tripyrrolic macrocycles – subporphyrins, subphthalocyanines and subporphyrazines are contracted analogues of porphyrins and phthalocyanines which are known mostly as boron(III) complexes. Recently, the synthesis of the free base of subporphyrin was described for the first time [1]. Among non-cyclic tripyrrole analogues structures containing one or two N-bridges – oligoisindoles [2], diazatripyrrin [3] and subbiliazine [4] are known. Currently, various tripyrrines are of practical interest, since they can be used as selective anion receptors [5].

In this work, we synthesized for the first time the linear conjugated diazatripyrazinopyrrine [DATriPPyONH<sub>2</sub>]. This compound was characterized by various spectral methods (UV-visible spectroscopy, MALDI-TOF mass spectrometry), in addition, the structure of this compound was proven based on single crystal X-ray structural analysis. Its chemosensor properties were also analyzed in the presence of various anions in organic solvents. Using spectrophotometric titration, it was found that DATriPPyONH<sub>2</sub> can be considered a structurally new and selective anionic chemosensor. A series of experiments were carried out with various tetrabutylammonium salts (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>) (Fig. 1).

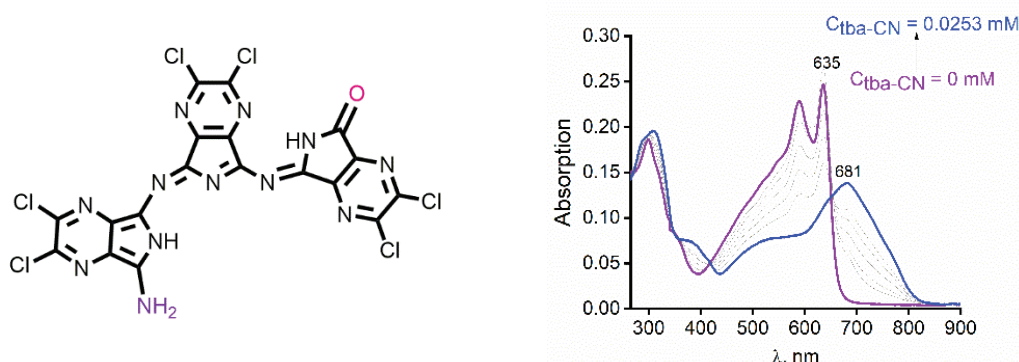


Fig. 1. UV-vis spectral changes before and after adding tba-CN 0.025 mM in dichloromethane

The work was carried out with financial support from the Russian Foundation for Basic Research, agreement No. 20-53-26004.

## References

- [1] Liu, L. et. al. *Angewandte Chemie* 2022, 134(50), e202214342.
- [2] Zhang, Y. et. al. *Organic Chemistry Frontiers* 2017, 4(12), 2364–2369.
- [3] Marx, B., Nemykin, V.N. et. al. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2023, 27(01n04), 363–372.
- [4] Schrage, B.R. et. al. *Organic Letters*, 2021, 23(3), 1076–1080.
- [5] Wang, Q. et. al. *Chemical communications* 2010, 46(21), 3669–3671.



# PERHALOGENATED TPYZPZS AND PCS AS PERSPECTIVE COMPOUNDS IN VARIOUS APPLICATIONS

**Finogenov D.N.<sup>1,3</sup>, Faraonov M.A.<sup>2</sup>, Kopylova A.S.<sup>1</sup>, Mack J.<sup>3</sup>, Zhabanov Yu.A.<sup>1</sup>, Stuzhin P.A.<sup>1</sup>**

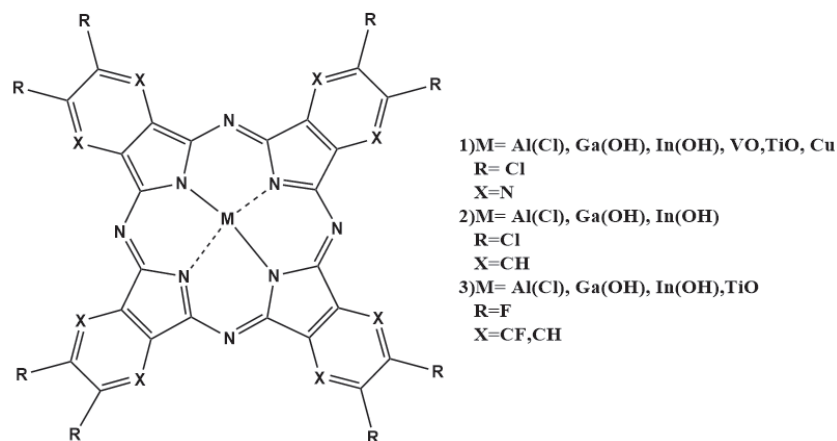
<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology

<sup>2</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

<sup>3</sup>Institute of Nanotechnology Innovation, Rhodes University

E-mail: finogenov\_dn@isuct.ru

Tetrapyrrolic macroheterocycles such as phthalocyanines (Pcs) and analogues are widely studied as perspective materials for organic electronics. Among modified Pcs their heterocyclic analogues containing electron-deficient heterocycle instead of benzene rings are especially interesting as acceptor materials with n-type conductivity. Tetrapyrazinoporphyrazines (TPyzPA) attract growing attention and their application potentialities in different fields (optical information recording, electrophotographic photoreceptors and photoconductors, organic transistors and etc) have been illustrated [1]. Peripheral halogenation can be used as a possible way to increase acceptor properties of phthalocyanine-type macrocycle and in a case of TPyzPzs leads also to reduction of HOMO-LUMO gap. In this work, we used prepared complexes of perchlorinated TPyzPz with various transition metals and compare their spectral and redox properties with the corresponding complexes of peripherally halogenated and perfluorinated phthalocyanines in order to reveal their potential in different applications such as non-linear optics, molecular magnets, organic electronics, etc.



**Figure 1.** Macroheterocycles are studied in this work.

*This work was supported by Russian Science Foundation (grant RNF 21-73-10126) and to Russian Federation Presidential scholarship for study abroad in 2023-24 (order no. 836)*

## References

- [1] Novakova V, Donzello MP, Ercolani C, Zimcik P, Stuzhin PA, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 361, 1–73.  
[2] Finogenov DN, Lazovskiy DA, Kopylova AS, Zhabanov YA, Stuzhin PA, *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 2023, 27(12), 1618–1629.

# MOLECULAR STRUCTURE OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON PYRROLE AND ISOINDOLE: GAS VERSUS CRYSTAL

**Girichev G.V., Giricheva N.I.**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, girichev@isuct.ru*

Molecular structure is the most important concept in chemistry. There are a number of experimental and theoretical methods aimed at obtaining information about structural characteristics. Among the most informative experimental methods, X-ray diffraction analysis of single crystals (XRD), gas electron diffraction (GED) and microwave spectroscopy (MW) should be mentioned first. Among theoretical methods, the undisputed leadership belongs to quantum chemical calculations (QC). The listed experimental methods are based on different physical principles of interaction of the substance under study with radiation or electrons probing it. In this case, the substance itself can be in different states of aggregation and in different degrees of thermal excitation. In this regard, the structural parameters obtained in the experiment depend not only on the nature of the physical phenomena underlying the research method and on the theoretical level of their description, but also on the conditions in which the substance finds itself during the experiment. Due to the large number of atoms included in macroheterocyclic compounds based on pyrrole and isoindole (MHC) MW is not used to study the structure of these compounds.

The problem of XRD determination of the molecular structures of MHC is quite successfully solved only in those cases where the studied substance can be formed as separate single crystals, although, in comparison with an individual molecule, the resulting structure turns out to be distorted by the collective interaction in the crystal, as well as the specificity of X-ray scattering (in the general case, it is obtained not the position of the nuclei, but the position of the centers of gravity of the electron density).

To determine the molecular structures of substances in the gas phase, the use of GED is required. However, using the latter method is associated with a number of difficulties. Namely, not all substances are capable of passing into the gas phase congruently, and the presence of sample decomposition products in the scattering volume can lead to cardinal errors in the results of structural analysis. A way out of this situation was found when the electron diffraction and mass spectrometry were combined as synchronous experiment, thereby making it possible to continuously monitor the composition of the vapor under study throughout the diffraction experiment, as well as monitor the presence of volatile impurities and oligomers [1, 2]. GED possesses low resolution and cannot distinguish between close internuclear distances. To a certain extent, the problem can be solved by using quantum chemical data on the difference in such distances in structural analysis. However, the different physical meaning of the structure obtained by electron diffraction (averaged over all electronic, vibrational and rotational states populated under experimental conditions) and the structure from quantum chemical calculations (corresponds to the minimum on the potential energy surface and is not observed experimentally) greatly complicates the problem and requires taking into account specifics of intramolecular dynamics when interpreting a diffraction pattern. The choosing an appropriate theory level for QC of MHC structure should be consider as a separate problem.

A series of examples are provided demonstrating the differences in the molecular structure of the series of MHC determined by XRD, GED and predicted by QC.

*This work was financed by Russian Science Foundation grant 20-13-00359.*

*N.I.G. thanks Ministry of Science and Higher Education RF for support (grant FZZM-2023-0009).*

## References

- [1] Shultz G., Tremmel J., Hargittai I., etc. *J.Mol.Struct.* **1979**, 55, 207–214.
- [2] Girichev G.V.; Shlykov S.A.; Revichev Yu.F. *Prib. Tekh. Eksp.*; **1986**, 29(4), 99–101.

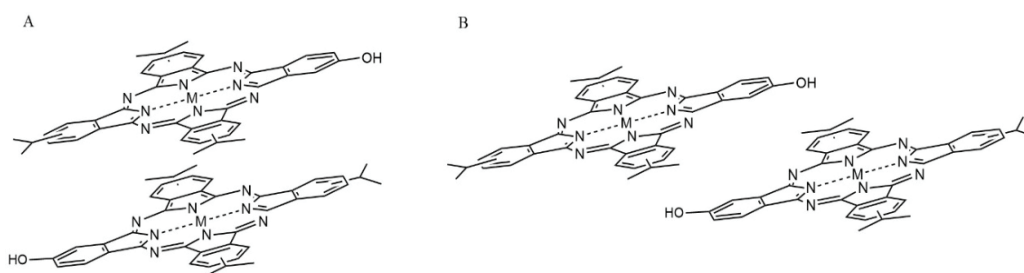
# A NEW METHOD FOR STUDYING DYE AGGREGATION ON AN EXAMPLE OF 2-HYDROXYPHTHALOCYANINES

**Ibragimova A.A., Tolbin A.Yu.**

*Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: sir.ar324@gmail.com*

Based on phthalocyanines, among other things, materials are created to protect the organs of vision from damage by laser radiation. The nonlinear absorption of high-power light by these dyes makes it possible to limit the energy of laser radiation over a wide range of wavelengths. This is the basis of the optical limiting effect. In turn, the nonlinear optical (NLO) properties of phthalocyanines are determined by the degree of asymmetry of the macrocycle, and the nature of the metal and peripheral substituents. When creating optical materials based on phthalocyanines, it is important to take into account that these compounds are prone to aggregation (Fig. 1). Aggregation most often hurts the NLO properties of dyes. Thus, the absorption capacity and quantum yield of luminescence decrease, which leads to a decrease in the efficiency of optical limiters [1].



**Fig. 1.** Schematic representation of phthalocyanine aggregation: A – H-aggregate, B – J-aggregate

UV-Vis spectrophotometry was used to study the effect of aggregation on the spectral properties of a series of 2-hydroxyphthalocyanines. From the Bouguer-Beer-Lambert law (or simply Beer's law) it is known that the amount of absorbed radiation is related to the concentration through extinction, which should be constant. Aggregation violates this rule: extinction can rise, fall, or have a complex variable character. The implementation in this study of a specially developed mathematical model has allowed us to numerically describe aggregation, linking its "strength" to the linear (Beer's) extinction  $\epsilon_0$ , dynamic parameters  $\xi$ ,  $\chi$ , which are responsible for the rate of onset of the turning point when the equilibrium thermodynamic process of aggregation becomes nonequilibrium or one type of aggregation is replaced by another [2]. This is the threshold concentration  $C_A$  on the extinction curve. The listed parameters will be used in the future to search for functional relationships between the spectral and optical characteristics of dyes to create predictive models for controlling optical limiting effect in the visible and UV ranges.

*This work was financially supported by the Russian Science Foundation (Grant 21-73-20016).*

## References

- [1] Snow A.W. Phthalocyanine aggregation. In *The Porphyrin Handbook*; Elsevier: New York, NY, USA, **2003**; Volume 17, pp. 129–176. ISBN 9780123932273.
- [2] Tolbin A.Yu., Shestov V.I., Savelyev M.S., Gerasimenko, A.Yu.. *New J. Chem.*, **2023**, 47, 1165.

# EXPANDED PORPHYRINOIDS – CASE OF HEMIHexasAPHYRAZINES. SYNTHESIS, STRUCTURE, OUTSTANDING COORDINATION FEATURES, POTENTIAL APPLICATIONS

Islyaikin M.K.

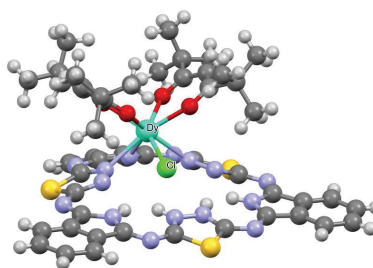
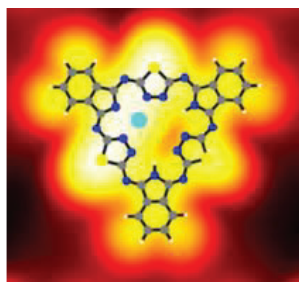
<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
E-mail: mkimailster@gmail.com

Hemihexaphyrzines are six-membered porphyrinoids that include three thiadiazol subunits (A) and three pyrrole-based moieties (B) joined by alternative fashion via azabridges to form a high-symmetry macrocyclic framework. Their structure was univocally established by complex of experimental and theoretical methods including gas phase electron diffraction and X-ray [1]. Hps reveal interesting electrochemical properties. They are capable to absorb and effectively recombining radicals [2]. Using STM, it was shown that H<sub>3</sub>Hhp is able to form expanded long range rows on surface Au(111) which can be considered as perspective materials as information storage [3].

Having an expanded inner coordination cavity, they can coordinate three atoms of transition metals at once to form homotrinnuclear complexes. Last time much attention was paid to study behavior of H<sub>3</sub>Hhp in basic and reductive media under anaerobic conditions. So, applications of lithium diethylamide as well as potassium graphite as reductants were revealed to unusual double-decker structures [1].

On the basis of EPR, SQUID data, and quantum chemistry calculations, it was established that three-electron reduction of trinuclear complexes (Ni and Cu) leads to a change in the degree of oxidation of one of the nickel atoms Ni<sup>II</sup> ⇒ Ni<sup>I</sup>, whereas two other electrons are located on macrocyclic ligand, revealing strong antiferromagnetic coupling. On the contrary, in the case of a metal cluster consisting of Cu<sup>II</sup> atoms, all three electrons are delocalised over macrocyclic ligand: two of them are in strong antiferromagnetic interaction and one electron remains unpaired [4].

Dy-complex which is interest as monomolecular magnet was obtained both on Au(111) surface [3] and in solution [5].



## References

- [1] Islyaikin MK, Ivanov EN, Koifman OI, Konarev DV. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2023, 27, 55–67.
- [2] Trukhina ON, Rodríguez-Morgade MS, Wolfrum S, et al. *JACS*, 2010, 132, 12991–12999.
- [3] Cirera B, Trukhina ON, Björk J, et al. *JACS*, 2017, 139 (40), pp 14129–14136.
- [4] Nazarov DI, Islyaikin MK, Ivanov EN et al. *Inorg. Chem.* 2021, 60, 13, 9857–9868.
- [5] Nazarov Dmitry I, Labella J, Kuzmin AV, et al. *CCSChemistry* 2024. <https://doi.org/10.31635/ccschem.024.202303824>.

# COMPARATIVE STUDY OF SILICON(IV) COMPLEXES WITH PORPHYRAZINE AND CORROLAZINE MACROCYCLES

Ivanova S.S., Rychikhina E.D., Stuzhin P.A.

Research Institute of Macrocyclics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mail: svsviv@isuct.ru

Silicon complexes with phthalocyanines (Pcs) and tetrabenzocorrolazines (TBCzs), which are the Pc analogues with one 'missed' *meso*-nitrogen atom, arouse interest of researchers of macroheterocyclic compounds during last two decades. Rather simple synthetic procedure, as well as the opportunity to modify two axial ligands (L) for adapting the physico-chemical properties of the  $L_2SiPcs$  make these complexes attractive for use in photomedicine, photovoltaics, photocatalysis, *etc.* [1]. The expulsion of *meso*-N atom in  $LSiTBCzs$  may even enhance some potentially useful photochemical and photophysical properties [2].

Here, we report on the synthesis of silicon porphyrazines (SiPzs) and corrolazines (SiCzs) with  $\beta$ -octaaryl substituted [3] and pyrazine-annulated rings instead of benzene groups (Fig. 1, left part). The synthetic approaches to the Si complexes and their physico-chemical characterization, including spectral, photochemical and acid-base properties, are analyzed comparatively to benzofused analogues. The structure of unusual chlorin-type product, which was isolated as a by-product in the synthesis of Si octaphenylporphyrazinate, was resolved by X-ray method (Fig. 1, right part, the axial ligands are omitted for clarity).

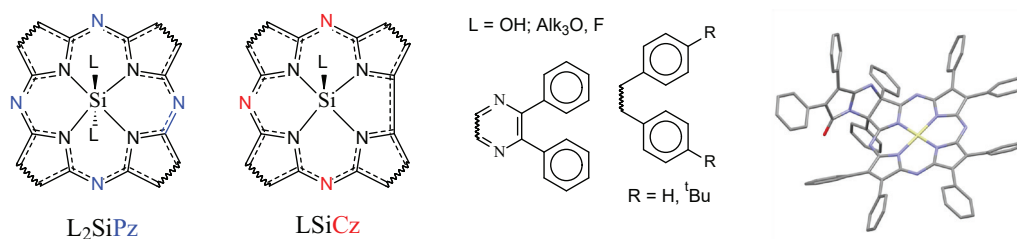


Fig. 1

The work was supported by RFBR grant 20-53-26004.

## References

- [1] K. Mitra, M. C. T. Hartman, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1168.
- [2] Zhang X.-F. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 52–64.
- [3] E.D. Rychikhina, S.S. Ivanova, V. Novakova, P.A. Stuzhin *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 6831.

# NOVEL RIGIDochROMIC AND ANTI-KASHA DUAL EMISSION FLUOROPHORES BASED ON D- $\pi$ -A DYADS AS THE PROMISING MATERIALS FOR POTENTIAL APPLICATIONS RANGING FROM OPTOELECTRONICS AND OPTICAL SENSING TO BIOPHOTONICS AND MEDICINE

**Klapshina L.G.<sup>1</sup>, Lermontova S.A.<sup>1</sup>, Cherkasov A.V.<sup>1</sup>, Arsenyev M.V.<sup>1</sup>, Yudintsev A.V.<sup>2</sup>, Grigoryev I.S.<sup>1</sup>, Lyubova T.S.<sup>1</sup>, Shilyagina N.Yu.<sup>2</sup>, Balalaeva I.V.<sup>2</sup>, and Piskunov A.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*

<sup>2</sup>*Biological Faculty, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*

*E-mail: klarisa@iomc.ras.ru*

The dyes whose fluorescent properties are very sensitive to the nature of local environment are now highly demanded for various applications such as biological sensors and photoactive materials.

Here we report on the new anti-Kasha rigidochromic pigments including (cyanoaryl)porphyrazine with four pyren-2-yl groups framing macrocycle. This porphyrazine is established to be a unique combination of effective photodynamic therapy agent and bifunctional probe with double-sensory ability allowing the real-time control of the therapeutic process simultaneously with the cell membrane viscosity and polarity changes [1].

The obtained pigments demonstrate the potential efficacy of modulating successive photophysical intramolecular events inducing pronounced dual emission (DE). This unique form of anti-Kasha effect is found to be controlled by the changes of environmental polarity that can be utilized for intracellular membrane polarity sensing during PDT. Previously, we found that cyanoarylporphyrazines demonstrate excellent anchorage towards the intracellular membrane (mainly, endoplasmic reticulum and Golgi apparatus) and high brightness. A potential advantage of our new compound compared to the recently reported high-performance polarity-sensitive and membrane-specific probe [2] is the ratiometric method for estimating local polarity (i.e., by the ratio of long-wavelength and anti-Kasha short-wavelength emission intensities, which depends on local polarity). This considerably simplifies polarity monitoring, since there is no need to use complex and expensive equipment for measuring the fluorescence lifetime, which depends on plasma membrane polarity.

## Reference

- [1] Lermontova S.A. et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 5818. <https://doi.org/10.3390/ijms24065818>.  
[2] Wu, S. et al. *Anal. Chem.* 2022, 94, 11238–11247.



# DESIGN OF MAGNETIC ASSEMBLIES BASED ON METALLOMACROCYCLES

Konarev D.V.<sup>1</sup>, Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Nazarov D.I.<sup>1</sup>, Shestakov A.F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

E-mail: konarev3@yandex.ru

Metallomacrocycles are widely used for the preparation of functional materials. Since most of them contain paramagnetic metals they yield magnetic assemblies which can change magnetic state under external stimuli or show different types of magnetic behavior. Macrocycles can be porphyrins, phthalocyanines and trithiadodecaazahexaphyrins.

Reduction of nickel(II) porphyrin (TPP) and trithiadodecaazahexaphyrin (Hhp) is metal-centered yielding nickel(I) ( $S = 1/2$ ) centers in  $\{\text{Cryptand}(\text{Cs}^+)\}\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{TPP}^{2-})\}^-$  and  $\{\text{Cryptand}(\text{Cs}^+)\}_2\{\text{Ni}^{\text{I}}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}(\text{Hhp}^{5-})\}^{2-}$  [1]. A reversible increase of magnetic moment is observed in both complexes due to metal-to-ligand CT or transition of a macrocycle to a triplet state. Similar tetraphenylporphyrin and trithiadodecaazahexaphyrin of copper(II) show macrocycle centered reduction and paramagnetic copper(II) ions are preserved. As a result, an exchange between paramagnetic macrocycle and copper(II) is found. Similar behavior shows reduced copper(II) fluorinated phthalocyanines,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})$ , where  $x$  can be 8, 16 and 64. Both the first and the second reductions are macrocycle centered and the  $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})\}^-$  monoanions show coupling between spins localized on copper(II) and delocalized over the radical trianion  $\text{F}_x\text{Pc}^{3-}$  macrocycles. The increase in fluorination degree weakens this coupling. The  $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})\}^-$  dianions contain diamagnetic  $\text{F}_x\text{Pc}^{4-}$  tetraanions preserving spins only on  $\text{Cu}^{\text{II}}$  with  $S = 1/2$  spin state [2]. Bi- and three nuclear assemblies can also show interesting magnetic properties. Depending on a charge transfer from a bridged ligand to metal ion ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  or  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ), the  $\{(\text{MTPP})_2(\text{thioindigo})\}$  assemblies can show strong antiferromagnetic coupling of spins, transfer to high-spin ( $S = 5$ ) state with a parallel arrangement of three spins or the M-thioindigo coupling can be suppressed by the decrease of an angle between bridged ligand and porphyrin plane. Series three nuclear complexes was also obtained when low-spin  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}\}^{2-}$  ( $S = 1/2$ ) bridges mediate magnetic coupling between high-spin  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2$  ( $S = 5/2$ ) or  $\text{Cp}_3\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ ) species in the  $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \text{ (or } \text{Cp}_3\text{Gd}^{\text{III}})]_2\}$  assemblies. In the first case, a high-spin assembly with  $S = 9/2$  spin state is obtained [3]. Bi- and three nuclear assemblies were also obtained with manganese(II) tetraphenylporphyrin. Depending on the magnetic state of the bridged ligand (diamagnetic violanthrone<sup>2-</sup> dianion or low-spin  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{triazole})_2\text{Pc}\}^{2-}$  ( $S = 1/2$ ) bridge) these assemblies can manifest weak antiferromagnetic coupling of spins or transfer to a high ( $S = 9/2$ ) spin state [4].

The work was supported by the grant № 24-13-00060 of the Russian Science Foundation.

## References

- [1] Nazarov D.I., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Koifman O.I., Batov M.S., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Yudanov E.I., Zhabanov Y.A., Vyalkin D.A., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Torres T., Konarev D.V., *Inorg. Chem.* 2021, 60, 9857–9868.
- [2] Faraonov M.A., Yakushev I.A., Yudanov E.I., Pelmus M., Gorun M., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. V., *Inorg. Chem.* 2023, 62, 11390–11401.
- [3] Romanenko N. R., Kuzmin, A. V., Mikhailenko M. V., Faraonov M. A., Khasanov S. S., Yudanov E. I., Shestakov A. F., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. V., *Dalton Trans.* 2022, 51, 9770–9779.
- [4] Nazarov D.I., Faraonov M. A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *Dyes and Pigm.* 2024, 223, 111926.

# LOW-SYMMETRY PYRAZINE ANALOGUES OF PERIPHERALLY CHLORINATED SUBPHTHALOCYANINE

**Kovkova U.P., Stuzhin P.A.**

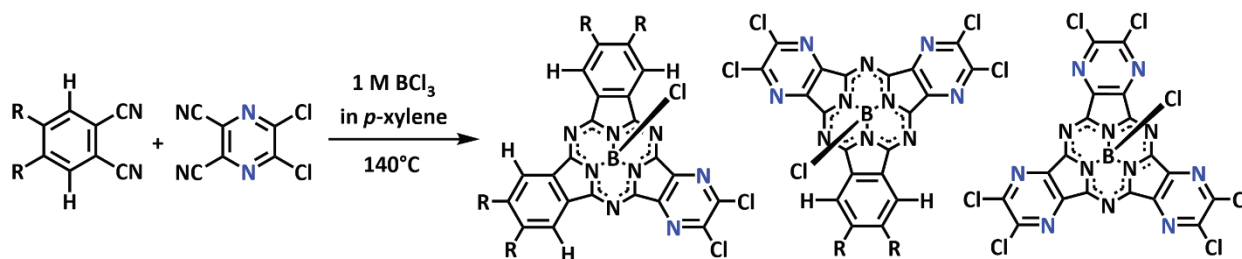
*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: kovkova.ulya@mail.ru*

Subphthalocyanines (SubPc's), contracted homologues of phthalocyanines (Pc's), are known due to their unique properties, resulted from non-flat structure of macrocycle. Moreover, this properties may be fine-tuned by different ways. That's why, as Pc's, SubPc's found their application in many fields, and the vast majority of academic literature devoted to their applicability in organic electronics. Unsubstituted SubPc's may be used as electronodonors in organic photovoltaic solar cells, while halogenated analogues possess n-conductivity, and could be used as electronoacceptors. At the same time, there is an order of magnitude more SubPc's which are used in p-layers in planar heterojunction solar cells, than in n-layers, where fullerenes and other non-macrocylic compounds are still prevail, though they have several drawbacks, limiting their usage.

However, not only halogenation, but also aza-substitution in subphthalocyanine benzene rings may be used to enhance acceptor properties of the molecule. In our work, we combined both modification methods: halogenation and aza-substitution. The results of our previous works showed, that replacement of benzene rings in SubPc's on dichloropyrazine fragments leads to considerable enhancement of macrocycle acceptor properties.

Thus, by co-condensation of phthalonitrile or 4,5-dichlorophthalonitrile with 5,6-dichloropyrazine-2,3-dicarbonitrile in the presence of  $\text{BCl}_3$  in a *p*-xylene we have obtained a set of chlorinated subporphyrines, containing dichloropyrazine and benzene or dichlorobenzene fragments.



**Fig. 1.** Scheme of the synthesis of low-symmetry chlorinated SubPc's

The structure of obtained macrocycles was characterized by LDI-TOF mass spectroscopy and  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy. Spectral and electrochemical properties of SubPc's were studied in the view of their potential applicability as acceptor materials for organic electronics.

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

# ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY WITH THE CHLORIN-TYPE PHOTOSENSITIZERS IN THE IVANOVO REGION: ACHIEVEMENTS, PROBLEMS, OUTLOOKS

**Kustov A.V.<sup>1</sup>, Bykova A.V.<sup>2</sup>, Tychkova N.A.<sup>2</sup>, Privalov O.A.<sup>3</sup>, Strelnikov A.I.<sup>3,4</sup>, Koifman O.I.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Akademicheskaya str, 1, Russia*

<sup>2</sup>*“Europe” Medical Centre, Ivanovo, Russia*

<sup>3</sup>*Ivanovo Regional Clinical Hospital, Ivanovo, Russia*

<sup>4</sup>*Ivanovo State Medical Academy, Ivanovo, Russia*

<sup>5</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: kustov26@yandex.ru*

Cancer is one of the major health problems worldwide. The well-established strategies in cancer treatment, *i.e.* surgery, radiotherapy, chemotherapy and more recently immunotherapy and molecular targeted chemotherapy, demonstrate promising success for specific malignancies. PDT is a non-conventional therapeutic modality of treating many superficial and hollow organ tumors as well as localized microbial infections [1–3]. This easily repeatable light-based technology offers several advantages over many standard treatments, but over 30-years remains underestimated clinically [1, 2]. PDT is a two-stage procedure and consists of three essential non-toxic components, *viz.* a photosensitizer (a light-sensitive molecule), light and molecular oxygen. After the administration of a PS, tumor loci are irradiated with a light of appropriate wavelength. The PDT components above being not toxic alone, together initiate a cascade of photochemical reactions leading to the generation of reactive oxygen species, the most important of them being singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ).  $^1\text{O}_2$  rapidly induces significant toxicity inducing cell death *via* apoptosis, necrosis or autophagy. The safe and unique efficacy of PDT is its multifunctional ability to cause targeted cancer cell death with minimal invasive and drug resistance effects. This report will address the most important physical chemical and biological aspects of photodynamic therapy, give important information about the appearance of PDT with the chlorin-type photosensitizers in our region and the role of academician Oscar I. Koifman in PDT implementation, summarize its current clinical status in regional clinics and provide an outlook for its potential future development.

## References

- [1] J.F. Algorri, M. Ochoa, P. Roldán-Varona, L. Rodríguez-Cobo, J.M. López-Higuera, Photodynamic Therapy: A Compendium of Latest Reviews. *Cancers* **2021**, *13*, 4447.
- [2] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, O.A. Privalov, T.M. Moryganova, A.I. Strelnikov, P.K. Morshnev, O.I. Koifman, A.V. Lyubimtsev, T.V. Kustova, D.B. Berezin, Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin  $e_6$ -type photosensitizers, *J. Clin. Med.* **2021**, *11*, 233.
- [3] A.V. Kustov, D.B. Berezin, V.P. Zorin, P.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, M.A. Krestyaninov, T.V. Kustova, A.I. Strelnikov, E.V. Lyalyakina, T.E. Zorina, O.B. Abramova, E.A. Kozlovtseva, Monocationic chlorin as a promising photosensitizer for antitumor and antimicrobial photodynamic therapy, *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 61.

# PHOSPHORUS(V) PORPHYRAZINE, DERIVED CORROLAZINES AND DIAZATRIPYRRINE COMPLEXES: SPECTRAL AND SENSOR PROPERTIES

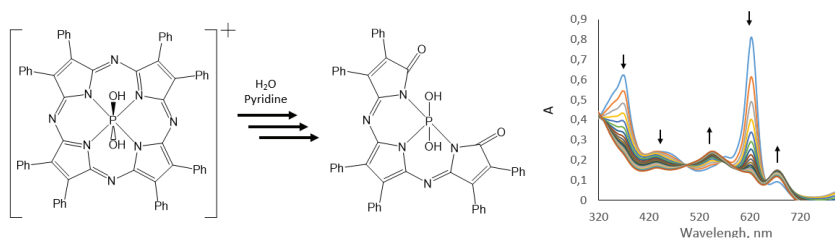
**Lazovskiy D.A., Danilenko A.A., Migal N.A., Stuzhin P.A.**

*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, RF-153000 Ivanovo, Russia.*

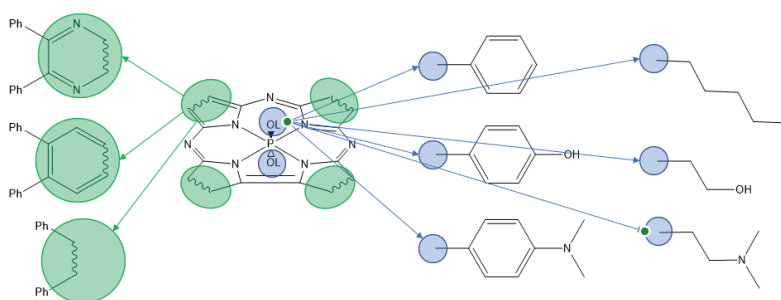
*E-mail: lazolvo@mail.ru*

Phosphorus(V) complexes are quite unique examples of porphyrinoid complexes. Even interaction of free-base porphyrazines with phosphorus(III) halides may occur in unusual way – ring contraction with corrolazine formation. However, since it's first synthesis, these complexes are still poorly investigated.

The properties of phosphorus(V) porphyrinoids differ from their analogous metal complexes. Such complexes show unique chemical properties, e.g., reversible nucleophilic addition with disordering of ring aromatic system [1]. In present work we present the new reaction of hydrolytic scission for P<sup>V</sup> octaphenylporphyrazine affording diazatripyrrine complex:



**Chart 1.** Scheme of P<sup>V</sup> octaphenylporphyrazine hydrolysis (left) and spectral changes in pyridine during reaction (right)



**Chart 2.** Investigated P<sup>V</sup> corrolazine complexes

P<sup>V</sup> corrolazines shows very interesting spectral properties. They show dual absorption in visible region – intense Soret band at 400–450nm and intense Q-bands at 600–650nm. They are able to moderate fluorescence as well as to moderate singlet oxygen production. These properties leads such compounds to be promising theranostic agents.

Recently, a series of axially modified corrolazines with switchable fluorescent properties was synthesized. In this work, a series of new axially modified corrolazine complexes was synthesized. Their spectral and luminescent properties was investigated and discussed. Sensitivity for media was investigated.

*This work was supported by Russian Foundation for Basic Resarch (grant № 20-53-26004).*

## References

- [1] F.M. Kolomeychuk, E.A. Safonova, M.A. Polovkova et.al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143(35), 14053–14058.
- [2] D.A. Lazovskiy, I.A. Skvortsov, V. Novakova, P.A. Stuzhin. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 5687–5698.

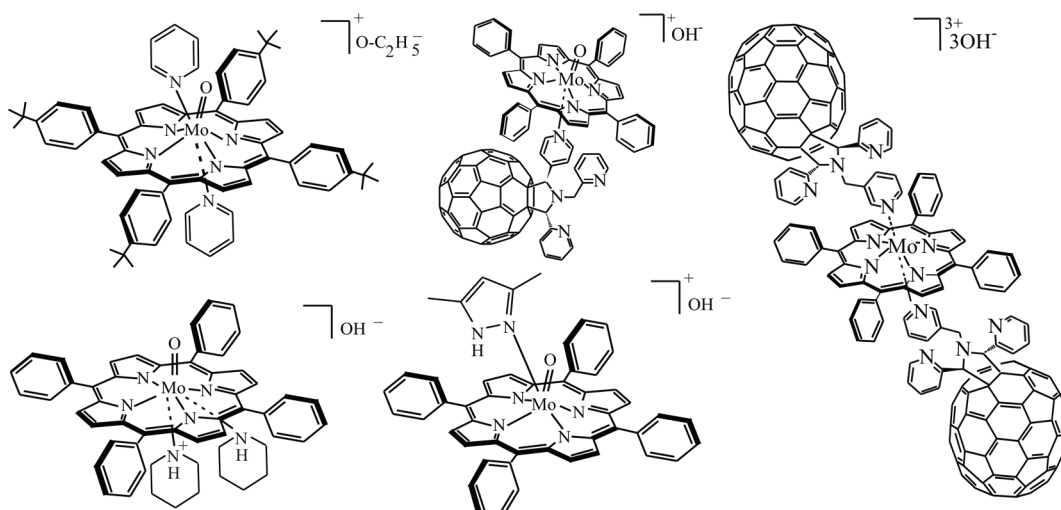
# MOLYBDENUM(V) PORPHYRINS FOR PRACTICAL APPLICATIONS

Lomova T.N.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia, E-mail: tnl@isc-ras.ru*

The results represented will be useful in the development of sensors for organic bases, photoactive molecular materials for optoelectronics, and magnetocaloric materials for magnetic cooling and medicine. The new studies of molybdenum(V) porphyrin complexes (MoP) on the search of new chemical VOCs sensors, on the preparation of porphyrin-based donor–acceptor complexes capable of PET for solution-processed organic solar cells (OSCs), and on the design of effective magnetocaloric molecular materials are the subject of the report.

The hyper-type wield spectrum of UV-vis absorption, increased and very specific reactivity at axial positions of the molecule, which is displayed primarily by the variety of forms of reaction products with organic bases (Figure), and room-temperature paramagnetism are the properties giving the prospects for the application of MoP [1].



**Fig.** The chemical structures of the molybdenum(V) porphyrin complexes with the organic N-bases

Axially bonded MoPs fundamental properties were used in development of molecular materials. Possibilities in detection of volatile and bioactive organic bases by MoPs were demonstrated. Optimal chemical structures of porphyrin-fullerene dyads for single-molecule-OSCs were selected. Molecular materials with the positive “large” room-temperature magnetocaloric effect reaching tenths of K at the temperature of 288 K and in the relatively low magnetic field of 1 T were explored.

*The work was prepared within the framework of the Program of State Academies of Sciences (No. 122040500043-7) on the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment “Verkhnevolzhsky regional center for physical and chemical research.”*

## Reference

- [1] Lomova T. *Appl. Organomet. Chem.* 2021, e6254. DOI: 10.1002/aoc.6254



# SELF-ASSEMBLY OF TETRAPYRROLES AT INTERFACES

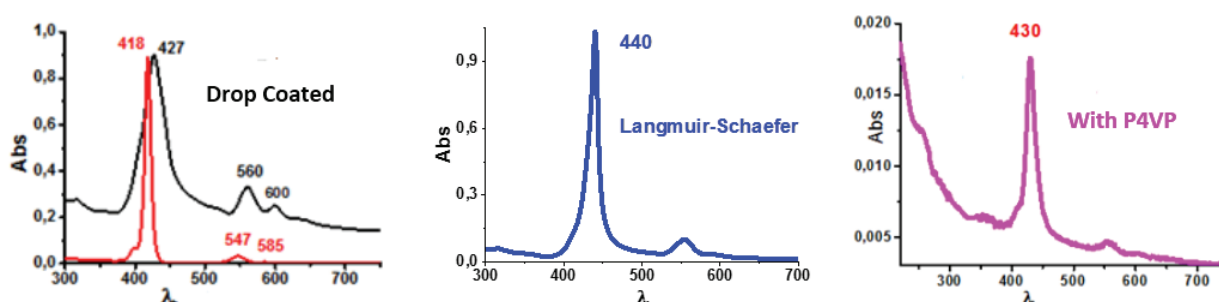
**Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Petrova M.V.<sup>1</sup>, Ageeva T.A.<sup>1</sup>, Semeikin A.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Federal Research Center "Computer Science and Control" of RAS, Moscow, Russia

E-mail: maiorova.larissa@gmail.com

Porphyrins, phthalocyanines and corrinoids have excellent stability in solutions and thin films. They play a decisive role in the organization and implementation of photosynthetic, respiratory, enzymatic and other functions in living organisms. The report will present the results of a study of the self-assembly of tetrapyrroles at various interfaces: air-water, air-solid and in nanoengineered polymer carriers, as well as prospects for the use of the resulting nanomaterials.



**Fig. 1.** UV-Vis spectra of: (left) ZnTPP solution (DCM,  $C = 1.8 \cdot 10^{-6}$  M) and drop coated film of ZnTPP, (middle) LS film of ZnTPP (15 layers), (right) LS film of ZnTPP-P4VP (result of reaction in the layer at air-water interface)

Stable nanoparticles of tetrapyrroles were formed at the air-water interface and in films on solids. The self-assembly of compounds at the air-water interface was studied using Langmuir-Blodgett technology. Coordination reactions of poly-4-vinylpyridine with porphyrinates were carried out in nanostructured layers on the surface of water. The characteristics of their structure and properties were analyzed within the framework of the nanostructured M-monolayer model. To fabricate thin films on solid supports, depending on the purpose of further research, the layers were transferred to quartz, glass, silicon or glass wafers coated with ITO using the Langmuir-Schaefer method (horizontal lift method, for example Fig. 1, middle, right). Drop-coated films were prepared by depositing drops of solutions of the test compounds of the same concentration that were used to prepare the floating layers on quartz plates (as an example in Fig. 1, left).

First supermolecules of vitamin B<sub>12</sub> derivative, viz. monocyno form of heptabutyl cobyrinate, with strong noncovalent intermolecular interactions, emerging optical and catalytic properties and stable nanoparticles of tetrapyrroles were formed [1]. The nearest analogue of this derivative, heptamethyl cobyrinate (ACCby), exhibits bioactivity in vivo and forms nanostructures in nanoengineered polymer carriers [2].

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175-p), Ivanovo State University of Chemistry and Technology and by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZW-2023-0009, synthesis of the compounds and spectral study of CoPc LS films).*

## References

- [1] Maiorova LA et al. *Langmuir* 2023, 39, 324; *BioNanoScience* 2018, 8, 81; *MHC* 2014, 7, 267 & 2024, 3.
- [2] Gromova O.A. et al. *JPP* 2021, 25, 835; *BioNanoScience* 2022, 12, 74; Maiorova L.A. et al *Colloids Surf. B* 2019, 182, 110366.



# OCTACARBAZOLE-SUBSTITUTED COBALT(II), ZINC(III) AND MANGANESE(III) PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES, AND REACTIVITY

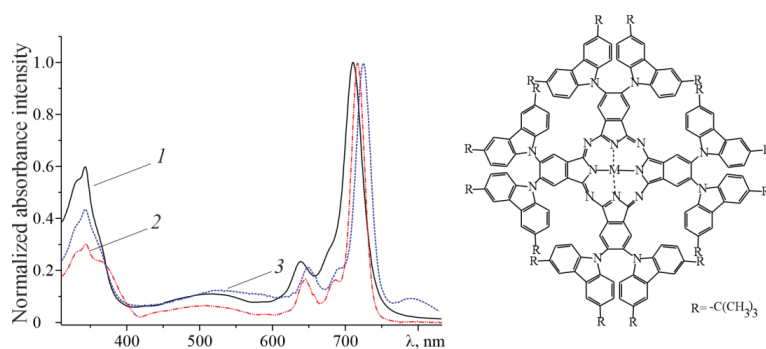
**Mozgova V.A.<sup>1</sup>, Bichan N.G., Ovchenkova E.N.<sup>1</sup>, Gruzdev M.S.<sup>1</sup>, Chervonova U.V.<sup>1</sup>, Gostev F.E.<sup>2</sup>, Shelaev I.V.<sup>2</sup>, Lomova T.N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mails: mozgova.varvara@mail.ru, bng@isc-ras.ru*

Phthalocyanine complexes (MPc) with different metal cations were extensively studied in recent years for the potential applications in catalysis [1], photovoltaics [2], molecular electronics [3]. The nature of both the central metal atom and the chromophore peripheral macrocycle substituent effects MPc photophysical and spectroscopic properties. This report represents the synthesis of (octakis-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole)phthalocyaninato)cobalt(II)/zinc(II)/manganese(III) and their spectral properties in the ground and excited states. All complexes were obtained from 4,5-Bis(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol-9-yl)phthalonitrile and corresponding metal salt in the quinoline medium.



**Fig. 1.** The UV-vis spectra of (2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole)phthalocyaninato)cobalt(II) (1), -zinc(II) (2), and manganese(III) (3) (CoPc(Carb)<sub>8</sub>, ZnPc(Carb)<sub>8</sub>, and (OAc)MnPc(Carb)<sub>8</sub>, respectively) in toluene and their structural formulas.

The ZnPc(Carb)<sub>8</sub> and (OAc)MnPc(Carb)<sub>8</sub> Q-band in UV-vis spectra (717 nm and 725 nm, respectively, Fig. 1) is slightly shifted to the lower energy compared to CoPc(Carb)<sub>8</sub> (711 nm). To reveal the excited-state characteristics of the complexes, femtosecond transient absorption measurements were performed in deaerated toluene. Due to the paramagnetic nature of cobalt(II) and manganese(III), the lifetime of the excited states of their complexes is much less than that of the zinc(II) complex and is 0.8 ps and 0.6 ps, respectively. The fluorescent properties

of ZnPc(Carb)<sub>8</sub> were studied and the fluorescence lifetime of ZnPc(Carb)<sub>8</sub> in toluene of 2.3 ns was obtained. The studied reactions of the pyridine (Py) coordination by ZnPc(Carb)<sub>8</sub> and (OAc)MnPc(Carb)<sub>8</sub> were resulted in 1:1 complex. The reaction of CoPc(Carb)<sub>8</sub> with Py is sequential bonding of the first and than the second Py molecule.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (Project number no. 21-73-20090). We are grateful to the center of the scientific equipment collective use «The upper Volga region center of physic-chemical research» and N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences.*

## References

- [1] Rivera Cruz K.E., Liu Y., Soucy T.L., Zimmerman P.M., McCrory C.C.L., *ACS Catalysis*, 2021, 11, 13203–13216.
- [2] Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A., Kudryakova N.O., Gruzdev M.S., Gostev F.E., Shelaev I.V., Nadochenko V.A., Lomova T.N., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124, 4010–4023
- [3] Warner M., Din S., Tupitsyn I.S., Morley G.W., Stoneham A.M., Gardener J.A., Wu Z., Fisher A.J., Heutz S., Kay C.W.M., Aepli G., *Nature*, 2013, 503, 504–508.

# BINUCLEAR COORDINATION ASSEMBLIES OF METAL TETRAPHENYLPORPHYRINS: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Nazarov D.I.<sup>1</sup>, Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Konarev D.V.<sup>1</sup>

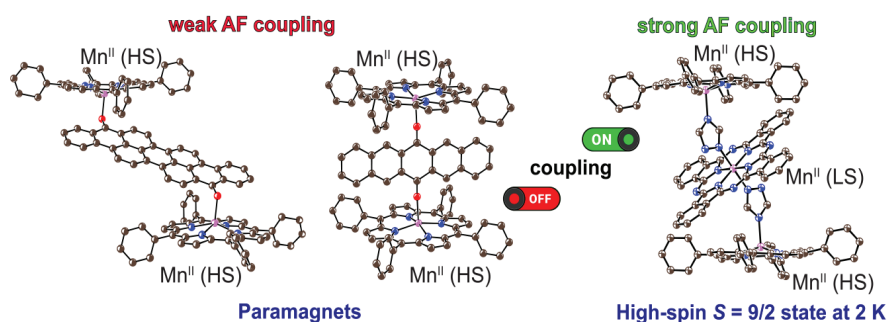
<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

E-mail: dima10031997@mail.ru

Metalloporphyrins are natural compounds widely used in medical, materials, and biomimetic chemistry as well as catalysts and compounds for organic solar cells. Their promising chemical and physical properties can easily be modified by peripheral substitution and/or using different central metal atoms. Organic carbonyl-containing compounds can act as redox-active ligands for metal atoms due to the presence of heteroatoms. Coordination assemblies can be constructed by combing two conjugated heteromolecules allowing fine-tuning of their structures and properties which among other things can have different charge states.

We have developed methods for the synthesis of metal-tetraphenylporphyrin coordination compounds (M = Mn, Fe, In) with various organic dyes in different charge states. A series of coordination complexes were obtained in the form of crystals, and their structures, optical and magnetic properties were studied. The following compounds were used as dyes: isoviolanthrone, pentacenequinone, Mn<sup>II</sup>(triazole)<sub>2</sub>Pc and thioindigo. The key role of the linker in magnetic exchange during the formation of coordination systems of the 2Mn<sup>II</sup>TPP-L type was demonstrated. The properties of such assemblies can be effectively controlled by varying the bridging ligands. More efficient magnetic coupling is observed when paramagnetic linkers mediate magnetic coupling between two Mn<sup>II</sup>TPP units. Of particular interest are the binuclear coordination complexes of manganese tetraphenylporphyrin with the thioindigo radical anion. In which, at different dihedral angles between the porphyrin and thioindigo molecules, different magnetic properties are observed, passing from a paramagnetic to a ferromagnetic when the dihedral angle changes from 35° to 90°.

The suggested method of preparation of multi-chromophore self-assembly hybrids opens significant prospects in material design since different dyes and macrocycles can be used. A wide variety of these components can lead to complexes with diverse optical, magnetic and even conductive properties.



The work was supported by the grant № 24-13-00060 of the Russian Science Foundation.

## References

- [1] Nazarov D.I., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dyes and Pigments* 2024, 223, 111926.

# DFT AND TD DFT STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF OXODIBORON(III) TERT-BUTYL PHTHALOCYANINE

Nikitin I.A., Popkov A.D., Skvortsov I.A., Stuzhin P.A.

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Ivanovo, Russia, 153000, Ivanovo

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

Macrocyclic phthalocyanine complexes are known for the majority of metal ions in the Mendeleev Periodic Table of Elements and also for some non-metals such as silicon(IV) and phosphorus(V). Unlike all other elements, the boron(III) atom, due to its small ionic radius and tendency to tetrahedral coordination, cannot form bonds with all four pyrrole nitrogen atoms of the macrocycle and they are characterized by the formation of diboron complexes [1]. In their composition, each of the two boron atoms connected by an oxo-bridge forms bonds with two neighboring pyrrole nitrogen and fluorine atoms in the axial position (or another anionic ligand). The coordination of two boron atoms in the coordination cavity of the phthalocyanine macrocycle leads to its tetragonal distortion in both the cisoid and especially the transoid form. The preparation of the oxodiboron complex of tetra-tert-butyl phthalocyanine was reported in an article by the Brothers scientific group [2]. As this field of chemistry develops, interesting applications of complexes with boron(III) can be expected.

The purpose of this work was to study the molecular structure and electronic properties of the transoid and cisoid forms of the oxodi(fluoroboron(III)) phthalocyanine complex  $[\text{O}(\text{FB})_2\text{Pc}]$  in the ground and excited states.

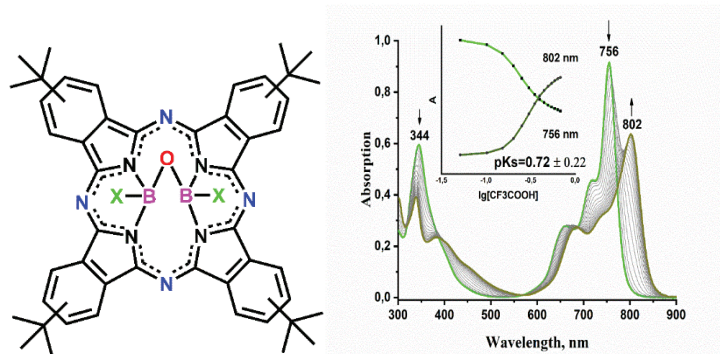


Fig. 1. Structural of  $[\text{O}(\text{XB})_2\text{Pc}^{\text{tBu}}]$  and titration of  $[\text{O}(\text{FB})_2\text{Pc}^{\text{tBu}}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

The report will present the results of a study of the spectral-luminescent, acid-base and photo-physical properties of the tetra-tert-butyl phthalocyanine oxodiboron complex  $[\text{O}(\text{FB})_2\text{Pc}^{\text{tBu}}]$  in transoid form [3].

This work was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research, project № 20-53-26004.

## References

- [1] Brothers P.J. / J. Chem. Commun. – 2008. – №. 18. – P. 2090 – 2102.
- [2] Tay A.C., P.J. Brothers / J. Angewandte Chemie. – 2019. – V. 131 – P. 3089 – 3093.
- [3] Nikitin I.A. et al. / J. Coord. Chem. – 2024. <https://doi.org/10.1080/00958972.2024.2348056>

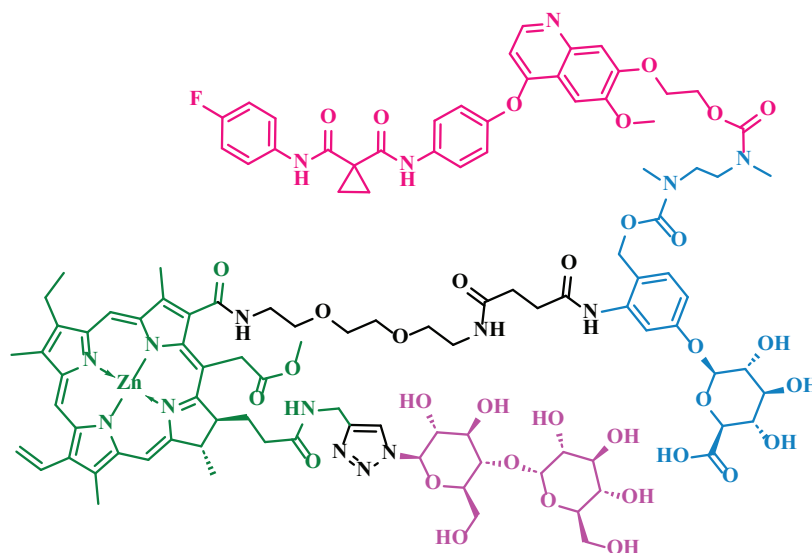
# PHOTO- AND ENZYMATICALLY- CLEAVABLE WATER-SOLUBLE CONJUGATES OF NATURAL AND SYNTHETIC PORPHYRINS FOR COMBINED PHOTODYNAMIC AND TARGETED THERAPY

Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Jankovic P., Fedotova E.A., Gribova G.P.,  
Nyuchev A.V., Fedorov A.Yu.

*N.I. Lobachevsky state University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia*

*E-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru*

Multicomponent conjugates with photodynamic and targeted antitumor activity have been proposed. The design has been developed and the synthesis of compounds containing natural or synthetic porphyrins, ligands of cell receptors, hydrophilic groups and linkers has been carried out. The spectral and biological characteristics of all synthesized conjugates were studied. Some compounds have been shown to have potential for use as antitumor agents.



*The research was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21-73-10230).*

## References

- [1] V.F. Otvagin, L.V. Krylova, N.N. Peskova, N.S. Kuzmina, E.A. Fedotova, A.V. Nyuchev, Y.V. Romanenko, O.I. Koifman, S.Z. Vatsadze, H.-G. Schmalz, I.V. Balalaeva, A.Yu. Fedorov. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2024**, 269, 116283.
- [2] N.S. Kuzmina, E.A. Fedotova, P. Jankovic, G.P. Gribova, A.V. Nyuchev, A.Yu. Fedorov, V.F. Otvagin. *Pharmaceutics*. **2024**, 16 (4), 479.
- [3] N.S. Kuzmina, V.F. Otvagin, A.A. Maleev, M.A. Urazaeva, A.V. Nyuchev, S.K. Ignatov, A.E. Gavryushin, A.Yu. Fedorov. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **2022**, 433, 114138.
- [4] V.F. Otvagin, N.S. Kuzmina, E.S. Kudriashova, A.V. Nyuchev, A.E. Gavryushin, A.Yu. Fedorov. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2022**, 65 (3), 1695–1734.
- [5] V.F. Otvagin, N.S. Kuzmina, L.V. Krylova, A.B. Volovetsky, A.V. Nyuchev, A.E. Gavryushin, I.N. Meshkov, Y.G. Gorbunova, Y.V. Romanenko, O.I. Koifman, I.V. Balalaeva, A.Yu. Fedorov. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2019**, 62 (24), 11182–11193.
- [6] V.F. Otvagin, A.V. Nyuchev, N.S. Kuzmina, I.D. Grishin, A.E. Gavryushin, Y.V. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, N.N. Peskova, N.Yu. Shilyagina, I.V. Balalaeva, A.Yu. Fedorov. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2018**, 144, 740–750.

# CONJUGATES OF NATURAL CHLORINS WITH ANTITUMOR DRUGS FOR POLYTHERAPY IN ONCOLOGY

Ostroverkhov P.V.<sup>1</sup>, Plotnikova E.A.<sup>1,2</sup>, Shelyagina A.P.<sup>1</sup>, Medvedev D.Yu.<sup>1</sup>, Luneva K.V.<sup>1</sup>, Durnev D.A.<sup>1</sup>, Dyachkova A.Yu.<sup>1</sup>, Borzhitskaya E.O.<sup>1</sup> and Grin M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University» (RTU MIREA), 119571, Moscow, Vernadsky Ave., 86.

<sup>2</sup>Moscow Research Oncological Institute named after P.A. Herzen – affiliated by the Federal State Budgetary Institution “National Medical Research Radiological Center”, Russian Ministry of Health, 125284, Moscow, 2nd Botkinsky proezd, 3.

E-mail: mrp\_ost@mail.ru

The fight against cancer is a big challenge, since chemotherapy, along with serious side effects, has limited effectiveness and causes multidrug resistance in various tumor cell lines.

One approach to solving this problem is to combine chemotherapy with other methods of antitumor therapy. Two strategies have been proposed in the literature, including co-administration or sequential administration of different drugs, or the development of a novel structures from which theranostics can be designed for combination treatment protocols. The first approach does not solve the problem of systemic toxicity, and also does not guarantee joint delivery of drugs to tumor cells, while in the second case it is easy to create a drug with combined action [1].

This work presents approaches to creating drugs for combination chemotherapy and photodynamic therapy (PDT). Photosensitizers (PS) based on natural chlorins have proven themselves well in PDT due to their high accumulation in tumor cells and photoinduced cytotoxicity towards tumor cells.

Conjugates of natural chlorins with the chemotherapeutic drugs cisplatin and doxorubicin were obtained, connected using labile and unbreakable linkers. Varying linker molecules allows to control the release of active components in tumor cells, and the amount of attached chemotherapy per 1 chlorine molecule affects overall cytotoxicity. The antitumor activity of the obtained compounds was studied in vitro and in vivo, and a synergistic effect of combination therapy was shown [2].

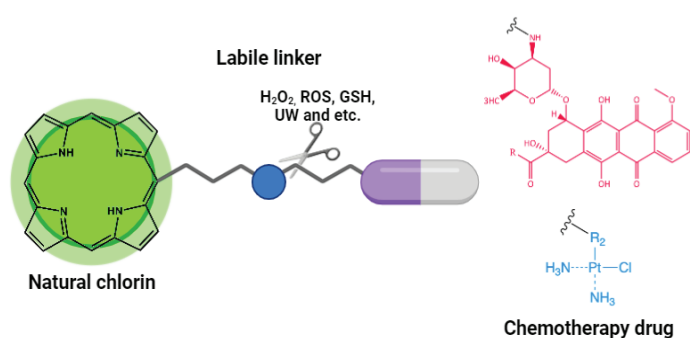


Fig. 1. General concept of work

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

## References

- [1] Grin, M., Suvorov, N., Ostroverkhov, P. et al. Advantages of combined photodynamic therapy in the treatment of oncological diseases. *Biophys Rev.* 2022, 14, 941–963.
- [2] Grin M., Ostroverkhov P., et. al. Potential agents for combined photodynamic and chemotherapy in oncology based on Pt(II) complexes and pyridine-containing natural chlorins. *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2023, 27, 01n04. 728–740.

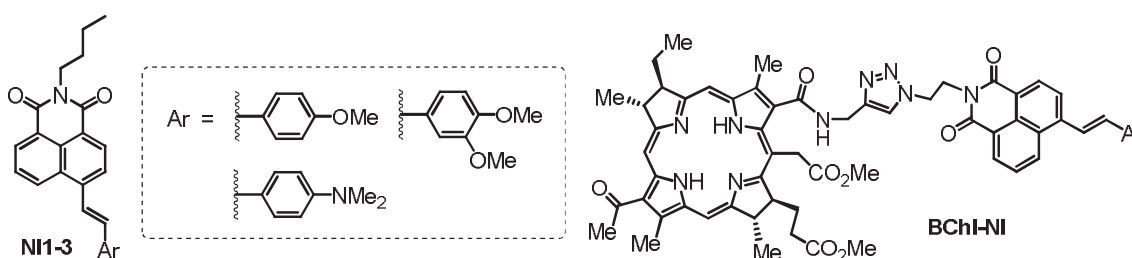


# NAPHTHALIMIDE-BASED BICHROMOPHORIC SYSTEMS FOR FLUORESCENCE IMAGING

**Panchenko P.A., Grin M.A., Fedorova O.A., Pavlova M.A., Jonusauskas G., Feofanov A.V.**

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991, Vavilova str. 28, Moscow, Russia, E-mail: pavel@ineos.ac.ru*

1,8-Naphthalimide derivatives are famous organic fluorophores which generally exhibit high thermo and photostability and are known to act as fluorescent brighteners and dyes for polymer fibers, laser active media, electroluminescent materials and optical memory devices. Because of its intense fluorescence, large Stokes shifts along with the relative ease of synthetic operations for targeted modification of the molecular structure, this type of compounds has found application in the construction of fluorescent chemosensors for biologically relevant cations and anions, labels or probes for proteins, cells, lysosomes and other acidic organelles. However, the emission bands of most naphthalimides are in blue and green-yellow regions. This limits their application as fluorescent probes and imaging agents in life sciences. Although it is well-known that electron-donating groups at the C-4 position of naphthalene ring usually increase the fluorescence quantum yield of the compounds and cause the red shift in the spectra, the reports on 1,8-naphthalimides with emission wavelengths longer than 600 nm are very few.



In the present work, we focused on the spectroscopical investigation of styryl-1,8-naphthalimides **NI-3** as promising long wavelength imaging units in bifunctional conjugates for simultaneous fluorescence diagnostics and photodynamic therapy of cancer. Firstly, steady-state and time resolved photophysical properties of these compounds were studied in protic and aprotic solvents of different polarity. We have found very interesting behavior related to the interplay between fluorescence, formation of TICT states and *E,Z*-isomerization<sup>1</sup>. The observed spectral effects have been rationalized using quantum-chemical calculations, X-ray data and NMR spectroscopy. At the second step, conjugates (**BChl-NI**) of styryl naphthalimides with propargyl-15<sup>2</sup>,17<sup>3</sup>-dimethoxy-13<sup>1</sup>-amide of bacteriochlorin *e* known as a highly effective natural photosensitizer (PS) in PDT have been prepared<sup>2-5</sup>. The idea was to combine the modalities of PS and fluorescent probe in one molecule where the excitation of the naphthalimide fragment is expected to produce the strong emission signal, which could be used to monitor tumor responses to treatment. Further excitation by an other light wavelength corresponding to the absorption maxima of PS would lead to formation of singlet oxygen responsible for cancer cell damage. In this work, the details of our study of optical characteristics as well as evaluation of photosensitizing activity of **BChl-NI** in solution and in living cells are presented.

*This work was supported by the RSF project № 20-73-10186-P.*

## Bibliography

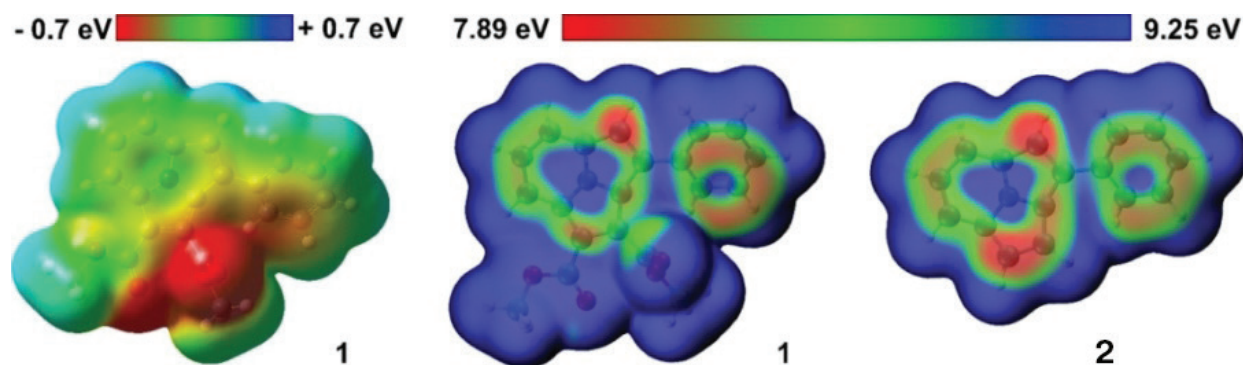
- [1] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 1244–1256.
- [2] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 30195–30206.
- [3] *J. Photochem. Photobiol. A*, **2020**, 390, 112338.
- [4] *J. Photochem. Photobiol. B*, **2021**, 223, 112294.
- [5] *Biosensors*, **2022**, 12, 1149.

# PROSPECTS FOR CYCL[3.2.2]AZINES AS THE BASIS FOR $\pi$ -EXTENDED SYSTEMS

**Pushkarev V.E., Starikov A.S., Borodachev A.V., Simakov A.O., Tarakanov P.A., Kalashnikov V.V., Dubinina T.V.**

*Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences (IPAC RAS), Chernogolovka, Russia*

Cycl[3.2.2]azines represent an undeservedly little-studied class of  $10\pi$ -conjugated aromatic N-heterocycles that are isoelectronic to naphthalenes and at the same time have increased redox stability and absorption/fluorescence in the visible spectral region. These properties make them promising precursors of macrocyclic and other  $\pi$ -extended systems, which are still extremely scarce to date. Our recent findings indicate that one of the most convenient platforms for this purpose from both synthetic and applied viewpoints are cycl[3.2.2]azine-1,2-dicarboxylic acid derivatives.[1,2,3] In particular, we have shown that the reactivity of these functionally substituted compounds, which are electron-rich, is determined not only by the reactivity of the functional groups, but also of the cycl[3.2.2]azine core (Fig. 1).



**Fig. 1.** Electrostatic potentials surface  $V_s(r)$  (left) and average local ionization energies surface  $\bar{I}_s(r)$  (right) for dimethyl 3-phenylcyclo[3.2.2]azine-1,2-dicarboxylate (1) and 3-phenylcyclo[3.2.2]azine (2) (BP86/def2-TZVP).

The main goal of the present talk is to summarize our current developments in the field of cycl[3.2.2]azine-1,2-dicarboxylic acid derivatives by analyzing their structure-property patterns from the combined physicochemical and theoretical studies. This discussion will be useful for formulating the direction and prospects for further synthetic, physicochemical and applied research in this area.

*The work was financially supported by the RSF (Grant 21-73-20016).*

## References

- [1] F.E. Zhurkin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, *Current Org. Synth.* (2015) 378–384. <https://doi.org/10.2174/1570179412666150318232315>.
- [2] A.S. Starikov, V.V. Kalashnikov, P.A. Tarakanov, A.O. Simakov, S.V. Simonov, V.V. Tkachev, A.V. Yarkov, V.P. Kazachenko, A.V. Chernyak, F.E. Zhurkin, L.G. Tomilova, V.E. Pushkarev, *Eur. J. Org. Chem.* (2020) 5852–5856. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000958>.
- [3] A.S. Starikov, M.A. Lapshina, P.A. Tarakanov, V.V. Kalashnikov, E.S. Dubrovskaya, S.V. Simonov, V.P. Kazachenko, N.N. Strakhova, A.V. Yarkov, V.E. Pushkarev, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2023) 114390. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114390>.

# SI(IV) COMPLEXES OF PORPHYRAZINE AND CORROLAZINE WITH PYRAZINE-ANNULATED RINGS

Rychikhina E.D., Ivanova S.S., Stuzhin P.A.

Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

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

Si(IV) complexes of porphyrazines and corrolazines demonstrate interesting optical, redox and photosensitizing properties. The ability to vary both axial ligands of silicon atom and the peripheral substituents of the tetrapyrrole macrocycle allows us to tune the important properties of these complexes, such as solubility, luminescent properties, the ability to generate singlet oxygen, stability and biocompatibility. Consequently, Si(IV) complexes of porphyrazines and corrolazines can find important applications in such fields as photovoltaics and photodynamic therapy (PDT) [1].

In this work, Si(IV) complexes of octaphenyltetrapyrazinoporphyrazine ((HO)<sub>2</sub>SiPzTPyzPh<sub>8</sub>) and tetrapyrazinoporphyrazine with camphor-annulated rings ((HO)<sub>2</sub>SiPzTPyzCamph<sub>4</sub>) were obtained using both template tetramerization and complexation methods. Treatment of the resulting complexes with chlorotrialkylsilane in the presence of Mg in pyridine leads to macrocyclic contraction and the corresponding corrolazine complex is formed (SiCzTPyzPh<sub>8</sub> or SiCzTPyzCamph<sub>4</sub>) (Fig. 1).

The compounds obtained were characterized using spectral methods of analysis (UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H NMR). The effect of axial substituent and contraction of the macrocyclic ligand on the photophysical, photochemical, and acid-base properties of Si(IV) complexes is discussed.

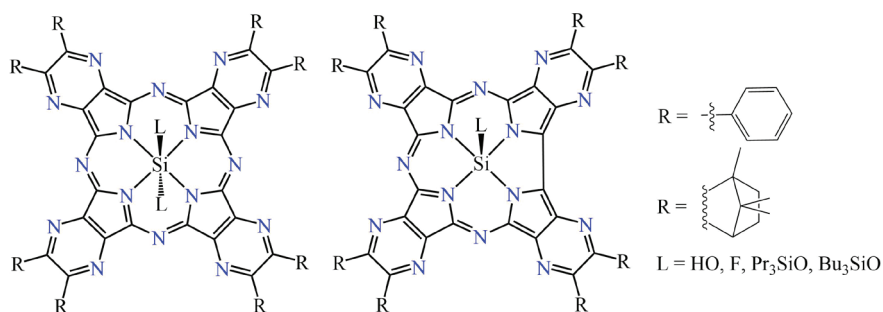


Fig. 1

This study was supported by the RFBR (grant No. 20-53-26004 Czech\_a).

## References

- [1] Zhang X.-F. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 285, 52–64.

# INVESTIGATION OF SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF MG AND ZN WITH PHTHALOCYANINE COMPLEXES CONTAINING PIPERAZINE FRAGMENTS IN THE CONTAINMENT

**Sarvin I.A.<sup>1</sup>, Erzunov D.A.<sup>2</sup>, Vashurin A.S.<sup>2</sup>**

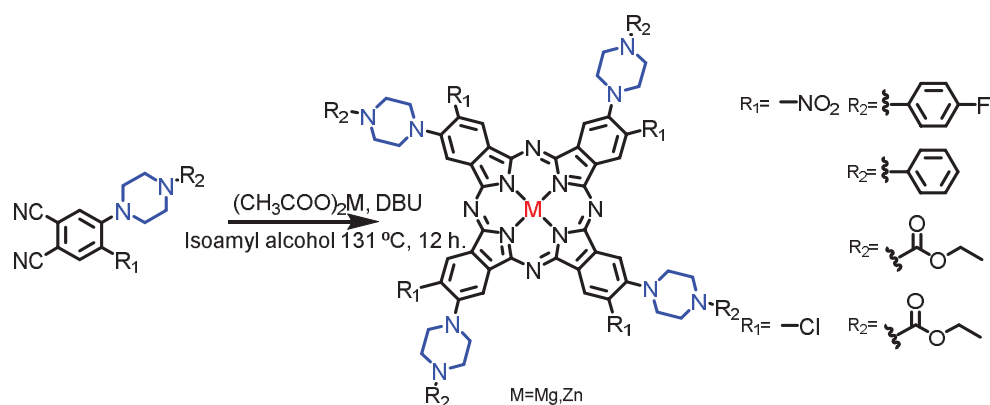
<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia.

E-mail: sarvin2002@mail.ru

Materials based on phthalocyanine complexes have a high capability for practical application. This capability is determined, first of all, by the highly specific structure of these compounds. In addition, high chemical and thermal stability, outstanding fluorescent and catalytic properties of phthalocyanine complexes can be important in certain areas, which together determine a wide range of studies related to the chemistry of phthalocyanines.

The extensive application of metallophthalocyanines is limited by their low solubility in aqueous area. Water solubility of the complexes can be achieved by introducing certain substituents into the structure. For instance, the incorporation of piperazine moieties enables the complex to be further solubilized by converting the nitrogen atoms of the piperazine ring into a cationic form; in addition, such conversion leads to an increase in the fluorescence characteristics.



**Scheme 1.** Synthesis of piperazine-substituted magnesium and zinc complexes

In the present study, we have synthesised octa-substituted complexes of Mg(II) and Zn(II) with phthalocyanines containing piperazine moieties in four peripheral positions and either nitro groups or chlorine atom in the other four positions. The spectral and photophysical properties were investigated in various organic environments. It was shown that the introduction of an additional aromatic fragment into the structure, bound to the nitrogen of the piperazine moiety, leads to a significant decrease in the fluorescence activity of these complexes. A significant increase in the fluorescence intensity as well as an increase in the aggregative stability when the nitro group is replaced by a chlorine atom was also observed.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, project 22-73-10158.*

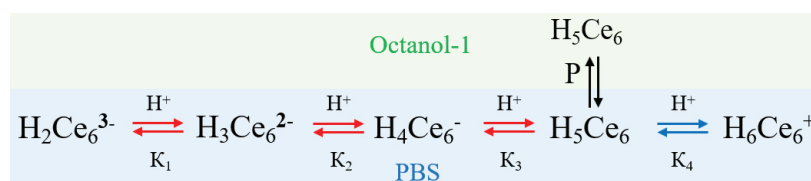
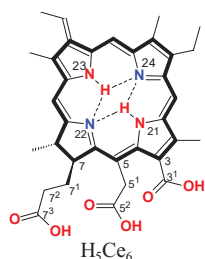
# ACID-BASE IONIZATION OF PS CHLORIN E6: THE EFFECT OF PH ON OPTICAL SPECTRA, $P_{\text{Oct/PBS}}$ AND $^1\text{O}_2$ GENERATION

**Sheinin V.B., Kulikova O.M.**

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*E-mail: vbs@isc-ras.ru*

The molecule of chlorin  $e_6$  ( $\text{H}_5\text{Ce}_6$ ) consists of an amphoteric  $\text{H}_2\text{C}$  chlorin platform (lipophilic part) and three compactly arranged residues of formic, acetic and propionic acids (hydrophilic part) on its periphery. There are six centers of  $\text{H}_5\text{Ce}_6$  acid-base ionization (colored), but only **COOH** groups and one  $\text{N}_{24}$  atom are active at physiological pH 5–8.



Acid-base ionization of  $\text{H}_5\text{Ce}_6$  was investigated by means of synchronous spectro-photo-fluorometric titration with pH control in saline solution at 36.6 °C and DFT/B3LYP/631++G(d,p) calculations in the absence of a medium. It was shown that changes in the chlorin  $e_6$  optical spectra in the physiological pH range of 5–8 are due only to chlorin platform protonation, and the measured value  $\lg K_{b4} = 6.40 \pm 0.03$  does not depend on the degree of carboxyl groups ionization.  $K_{b4}$  was consolidated with the reported values of  $K_{b1}$ ,  $K_{b2}$  and  $K_{b3}$  of 3<sup>1</sup>, 5<sup>2</sup> and 7<sup>3</sup> carboxylate groups protonation [1], respectively. The algorithm of pH-dependent distribution of equilibrium concentrations  $\text{H}_2\text{Ce}_6^{3-}$ ,  $\text{H}_3\text{Ce}_6^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{Ce}_6^-$ ,  $\text{H}_5\text{Ce}_6$  and  $\text{H}_6\text{Ce}_6^+$  (1) was calculated. The reported values of chlorin  $e_6$  partition coefficients  $P_{(\text{Oct/PBS})}$  between octanol-1 and PBS were analyzed. The partial partition coefficient  $p_{(\text{Oct/PBS})}$  of  $\text{H}_5\text{Ce}_6$  has been calculated, which value does not depend on pH. By inverse solving, the dependence of  $P_{(\text{Oct/PBS})}$  on pH was determined, obtained results are in good agreement with the different published data. The system of dynamic equilibria (1), characterized by the close values of step constants, provides a high concentration of  $\text{H}_5\text{Ce}_6$  in the octanol-1 phase. Due to the peculiarities of the molecular structure, chlorin  $e_6$  is able to adapt to the reaction centers of biological objects of different polarities. The binding of chlorin  $e_6$  with negatively charged groups of peptides has been proven using fluorescent reporters based on colloidal quantum dots [2]. The cationic form  $\text{H}_6\text{Ce}_6^+$  exists throughout the physiological pH range, which is probably one of the reasons for the selective accumulation of chlorin  $e_6$  in tumors of various localization, characterized by a low pH value. The formation of  $\text{H}_6\text{Ce}_6^+$  is accompanied by a decrease in the absorption intensity (Q1) and fluorescence of chlorin  $e_6$  and, as a result, reduces the efficiency of  $^1\text{O}_2$  generation by this photosensitizer at decreased pH values.

*This work was supported by RSF (Russian Science Foundation) according to the research project № 23-23-00491, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00491/>.*

## Literature

- [1] M. Vermathen, M. Marzorati, P. Vermathen, P. Bigler. *Langmuir*. **2010**, 26 (13), 11085–11094.
- [2] E.I. Zenkevich, V.B. Sheinin, O.M. Kulikova, O.I. Koifman. *J. Porph. Phthal.* **2023**, 27, 543–562.



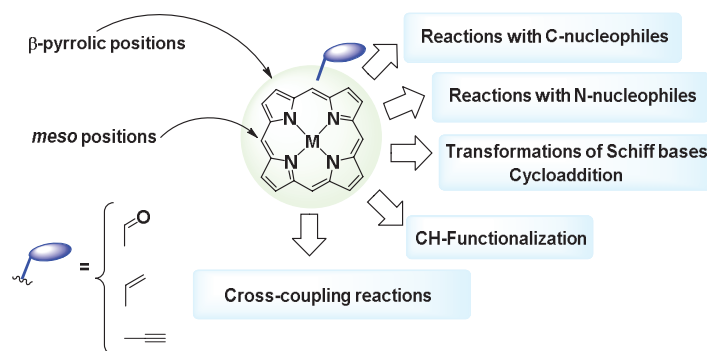
# FORMYL, VINYL, AND ETHYNYL PORPHYRINS: ESSENTIAL BUILDING BLOCKS FOR NOVEL MESO-FUNCTIONALIZED TETRAPYRROLE DERIVATIVES

**Shkirdova A.O., Ershov A.K., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A.**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia, E-mails: joz@mail.ru, tv@org.chem.msu.ru*

Functionalization of tetrapyrrole compounds allows to modify their electron-optical properties according to the requirements of diverse applications: optical sensors, photocatalysis, photovoltaics, and photodynamic therapy.

We have shown that porphyrins bearing formyl or vinyl groups are starting materials to prepare new compounds with adequate features for target applications. The elaborated methods include both classical organic interactions with C,N-nucleophiles, transformations of Schiff bases, cycloaddition, and modern catalytic C-H functionalization, cross-coupling reactions (Fig. 1).



**Fig. 1.** Transformation of Formyl, Vinyl, and Ethynyl Porphyrins

The primary functionalization of the tetrapyrrole macrocycle is easily achieved with the Vilsmeier-Haack formylation, adapted to porphyrins by G.V. Ponomarev. Formylporphyrins are transformed in Wittig and Takai reactions to the corresponding vinyl and ethynyl derivatives, substrates for the catalytic C-H activation and cross-coupling reactions. Direct borylation of vinylporphyrinoids was performed using copper-catalyzed C-H activation. Obtained borylporphyrins were used as substrates for the Suzuki and dimerization reactions. Vinylporphyrins were converted to ethynyl derivatives which were coupled with 2-iodoethenyl substrates using Sonogashira reaction. As a result of such couplings a number of conjugated porphyrin dyads was obtained, which valuable electron-optical properties making them efficient photosensitizers.

Nucleophilic reactions with formylporphyrins include the Knoevenagel reaction with CH acids, leading to porphyrin conjugates with nitrogen- and sulfur-containing heterocycles. Reactions with amines and hydrazine produce azomethine porphyrin derivatives which were further transformed to diverse products including novel azine bridged porphyrinoid dyads. The methods of carbene functionalization of porphyrinoids through the thermal decomposition of their tosylhydrazones were also investigated.

Thus, it was shown that formyl, vinyl, and ethynyl porphyrins represent valuable synthons for the development of diverse tetrapyrrole derivatives with desired properties for advanced applications.

*This work was funded by the Russian Science Foundation, grant number 23-23-00561.*

# SUBPHTHALOCYANINES, THEIR ANALOGS AND HYBRIDS AS FLUORESCENT ACIDITY SWITCHERS AND PERSPECTIVE PHOTOCATALYSTS

**Skvortsov I.A.<sup>1</sup>, Chufarin A.E.<sup>1</sup>, Zaitsev M.V.<sup>1</sup>, Filatova E.O.<sup>2</sup>, Birin K.P.<sup>3</sup>, Kalyagin A.A.<sup>4</sup>, Stuzhin P.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA-Russian Technological University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

<sup>4</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*

*E-mails: ivanskvortsov@mail.ru*

Among phthalocyanines [Pc] and their analogues, their low homologues – subphthalocyanines [sPc] and subporphyrazines are especially interesting as fluorophores and photosensitizers (PS) [1,2]. Subphthalocyanines are tripyrrole macroheterocyclic compounds in which the boron atom is coordinated between three isoindole fragments connected by nitrogen bridges.

[sPcs] are characterized by intense absorption in the visible region (500–600 nm) and high values of the molar extinction coefficient, high quantum yield of singlet oxygen generation, which allows these compounds to be considered as materials in photocatalytic applications. The observed exceptional photostability in oxygen-saturated solutions and high <sup>1</sup>O<sub>2</sub> quantum yields allows to use subphthalocyanine as photocatalysts of selective oxidative transformations of organic sulfides to sulfoxides. Loading the catalyst to 9.7·10<sup>-2</sup> mol% made it possible to achieve complete conversion of the substrate (TON up to 1700). In our work we will present the first results in this area.

The absence of aggregation in organic solvents and in water is due to the unusual conical shape of the macrocycle, as well as the wide synthetic possibilities of peripheral and axial modification, which have made it possible to consider subphthalocyanines as structurally new cationic sensors[3] and anionic receptors[4].

In this work, we focused on synthesis and sensing abilities of pH-sensitive subphthalocyanines and their hybrids with fused pyrazine and 1,4-diazepine fragments on the principle of photoinduced electron transfer (PET)[5] or internal charge transfer (ICT). Hydrolytic cleavage of fused 1,4-diazepine ring and formation of pH-sensitive dibenzosubporphyrazine containing amino (-NH<sub>2</sub>) and benzamide (-NHCOPh) groups in pyrrole fragment occurs during chromatography or in the presence of a strong acid (CF<sub>3</sub>COOH).

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project 23-73-01234).*

## References

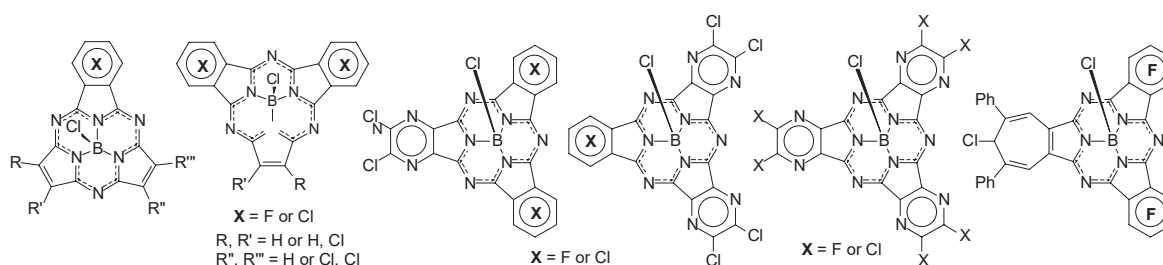
- [1] G. Lavarda, J. Labella, M. V. Martínez-Díaz, M. S. Rodríguez-Morgade, A. Osuka, T. Torres. *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, 9482–9619.
- [2] S. Ben Ahmed, G. Pérez de Bustos, J. Pina, T. Torres, M. S. Rodríguez-Morgade. *ChemPlusChem.* 2024, e202300779
- [3] M. A. Alfred, K. Lang, K. Kirakci, P. Stuzhin, P. Zimcik, J. Labuta, V. Novakova. *Dalton Transactions.* 2024, 53, 2635–2644.
- [4] S. Xu, K. Chen, H. Tian. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 2676–2680.
- [5] I. A. Skvortsov, P. Zimcik, P. A. Stuzhin, V. Novakova. *Dalton Transactions.* 2020, 49, 11090–11098.
- [6] I.A. Skvortsov, A.E. Chufarin, M.V. Zaitsev, G.A. Kirakosyan, Pavel A. Stuzhin. *Asian J. Org. Chem.* 2023, e202300425

# HALOGENATED SUBPORPHYRAZINES

Stuzhin P.A.

*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, RF-153000 Ivanovo, Russia. stuzhin@isuct.ru*

Fluorinated and chlorinated subphthalocyanines are actively studied as perspective materials for organic electronics [1–3]. In order to tune electronic and spectral properties of subphthalocyanine type-dyes we have prepared the series of halogenated benzo, pyrazine and 1,4-diazepine fused subporphyrazines differing in the dimension of the  $\pi$ -system, number and position of the fluorine or chlorine atoms [4–7]. Subporphyrazines were prepared starting from commercially available dinitriles (fumaronitrile, tetrafluoro- and tetrachlorophthalonitrile, 5,6-dichloropyrazine-2,3-dicarbonitrile) which were cyclotrimerized or cocyclotrimerized in the presence of boron trichloride in *p*-xylene or *o*-dichlorobenzene upon reflux. Fluorine atoms in pyrazine rings were introduced in chlorinated derivatives by nucleophilic substitution, while pyrrole and 1,4-diazepine rings were halogenated by electrophilic substitution in the course of macrocyclization.



The position of the long-wave Q band maximum in this series can be varied from 500 to 590 nm, and for perchlorinated tripyrazinosubporphyrazine the highest electron affinity among subphthalocyanine-type dyes was achieved (1<sup>st</sup> reduction at  $-0.13$  V vs Ag/AgCl in  $CH_2Cl_2$ ) [4,5]. For some of halogenated subporphyrazines hydrolytic cleavage of the macrocycle can occur leading to deborylation and formation of diazatripyrrine derivatives. Hydrolytic cleavage of fused 1,4-diazepine ring affords aminobenzamide substituted subporphyrazine [7].

*The work was supported by Russian Foundation for Basis Research (grant 20-43-26004) and Russian Science Foundation (grant 17-13-01522).*

## References

- [1] Mizrahi A, Bukuroshi E, Vestfrid J, Bender TP, Gross Z. *Inorg. Chem.* **2020**, 59,2641–5.
- [2] Sullivan P, Duraud A, Hancox L, Beaumont N, Mirri G, Tucker JHR, et al. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 352–5.
- [3] Pakhomov GL, Travkin VV, Stuzhin PA. Hexachlorinated boron(III) subphthalocyanine as acceptor for organic photovoltaics: a brief overview. In: *Recent Adv. Boron-Containing Materials*. IntechOpen 2020.
- [4] Skvortsov IA, Kovkova UP, Zhabanov YuA, Khodov IA, Somov NV, Pakhomov GL, Stuzhin PA, *Dyes and Pigments* **2021**, 185(B), 108944. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.10894
- [5] Kovkova U, Skvortsov IA, Khodov IA, Efimov S, Zhabanov YuA, Somov NV, Liang X, Pakhomov GL, Stuzhin PA, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, 27, 600–613. DOI: 10.1142/S1088424623500542
- [6] Skvortsov IA, Nikitin IA, Lazovskiy DA, Stuzhin PA, *Dyes and Pigments* **2022**, 202, 110282. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110282
- [7] Skvortsov IA, Chufarin AE, Zaitsev MV, Kirakosyan GA, Stuzhin PA, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, 12, e202300425 DOI: 10.1002/ajoc.202300425

# DEVELOPMENT OF CATIONIC PHOTOSENSITIZERS BASED ON CHLOROPHYLL DERIVATIVES FOR ANTIMICROBIAL PHOTODYNAMIC THERAPY

**Suvorov N.V.<sup>1</sup>, Vasilchikov I.M.<sup>1</sup>, Balyabina I.I.<sup>1</sup>, Bagatelia Z.T.<sup>2</sup>, Diachkova E.Yu.<sup>2</sup>, Shchelkova V.V.<sup>3</sup>, Vasil'ev Yu.L.<sup>2</sup>, Grin M.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA-Russian Technological University, 86 Vernadsky Avenue, Moscow, Russia*

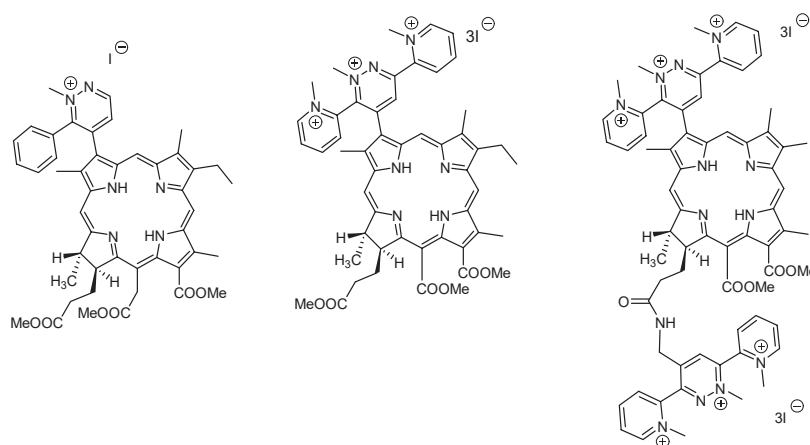
<sup>2</sup>*I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Moscow Regional Research and Clinical Institute, Moscow, Russia*

*E-mail: suvorov.nv@gmail.com*

The resistance of microorganisms to antibiotics is a major challenge for humanity. According to the Central Research Institute of Epidemiology of Russian Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, the number of hospital-acquired infections in Russia annually reaches 2–2.5 million, which is equivalent to 1.5 % of the population. Hospital strains of microorganisms are becoming resistant not only to antibiotics but also to traditional antiseptics. Worldwide, the rapid growth of antibiotic-resistant bacteria has led to a significant research challenge – the search for alternative treatments that bacteria cannot develop resistance to. Antibiotics that have been used for the past half-century are losing their effectiveness, and doctors are increasingly turning to combined approaches to treating infectious diseases. One such approach is antimicrobial photodynamic therapy (PDT).

We have developed a range of cationic photosensitizers based on natural chlorophyll A. Two chlorines, e6 and p6, were selected as starting materials, and pyridazine fragments were selectively introduced into their macrocycles using the IEDDA reaction between tetrazine and alkene. This process resulted in the production of cationic chlorin photosensitizers with 1–6 cationic groups on their periphery. In order to identify the most effective compound and to establish a relationship between structure and activity, we plan to conduct studies on the photoinduced cytotoxicity of these compounds against bacterial cultures of *S. aureus*, *K. pneumoniae*, *E. faecalis* and *P. aeruginosa*.



**Figure 1.** Cationic derivatives of chlorins e<sub>6</sub> and p<sub>6</sub>.

*This work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government assignment №075-00701-24-07 dated 04/03/2024; FSFZ-2024-0013).*

## ANTI-KASHA EFFECT IN LOW-SYMMETRY PORPHYRAZINES

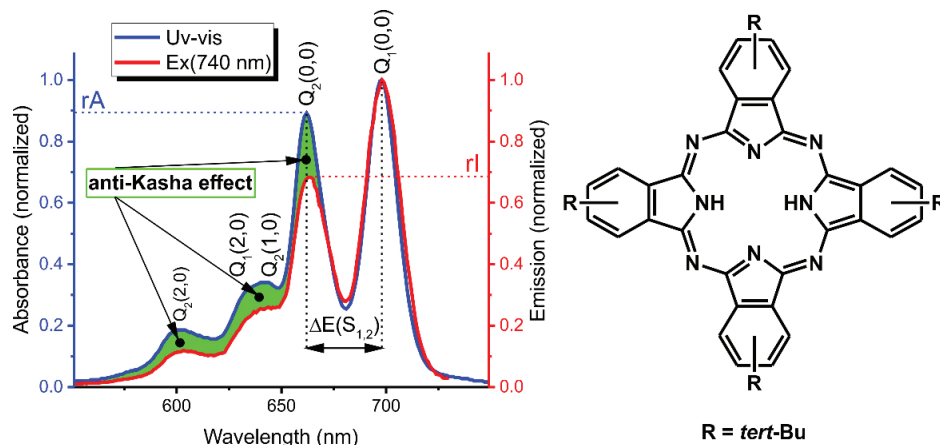
**Tarakanov P.A.<sup>1</sup>, Kozlov A.V.<sup>2</sup>, Simakov A.O., Kalashnikov V.V.<sup>1</sup>, Goryachev N.S.<sup>2</sup>, Pushkarev V.E.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences (IPAC RAS), Chernogolovka, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences (FRC PCPMC RAS), Chernogolovka, Russia*

E-mail: tarakanov\_pa@ipac.ac.ru

Among tetrapyrrole aromatic macrocycles, *meso*-tetra-azasubstituted porphyrins, porphyrazines (Pzs), have attracted attention owing to their high extinction coefficients in the Q band spectral region ( $\log(\epsilon) \approx 5$ ). Most of the practical applications of Pzs are due to the complex of their photophysical properties; however, to date, theoretical studies of the spectral properties and mechanisms of dissipation of the excited state in Pzs have been carried out mainly within the framework of the Born-Oppenheimer approximation. In our recent publication,[1] the anti-Kasha effect, where the ultrafast spin changes successfully compete with the IC, discovered using the example of low-symmetry A<sub>3</sub>B-type 6*H*-1,4-diazepinoporphyrazines was explained within the framework of Fermi's golden rule based on TDDFT calculations in the Born-Oppenheimer approximation. Unexpectedly, it was found that this anti-Kasha effect is also observed in classical Pzs, such as free-base compound 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*tert*-butyl-29*H*,31*H*-phthalocyanine (*t*BuPcH<sub>2</sub>) (Fig. 1), which are characterized by a split Q band and do not possess an additional triplet excited state in the S<sub>1,2</sub> region. Moreover, the exponent of the intensity ratio of the Q<sub>2</sub> absorption and excitation maxima ( $\exp(rA/rI)$ ) has a linear dependence on  $\Delta E(S_{1,2})$  energy gap between the S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> states in the entire series of low-symmetry and heavy atom free porphyrazines.



**Fig. 1.** Normalized UV-vis (blue line) and excitation (red line,  $\lambda_{em} = 740$  nm) spectra of *t*BuPcH<sub>2</sub>

The work was financially supported by the RSF (Grant 17-73-10413) and the frameworks of the State Assignments No. FFSG-2024-0019, No. 124020500019-2.

## References

- [1] P.A. Tarakanov, M.E. Neganova, D. V. Mishchenko, S.D. Bondarenko, I.A. Sergeeva, A.R. Krot, N.S. Goryachev, A.O. Simakov, M.S. Kukharsky, S.A. Pukhov, Photochem. Photobiol. (2024) 1–13. <https://doi.org/10.1111/php.13898>.



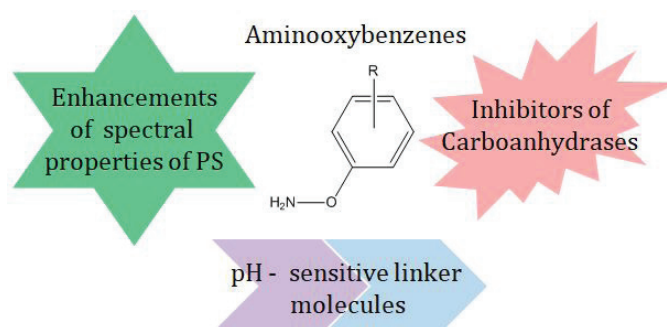
# DESIGN AND DEVELOPMENT OF NEW PHOTOSENSITIZERS AND ONCO-TARGETS INHIBITORS BASED ON AMINOXYBENZENES

**Tikhonov S.I., Fadeeva A.D., Do T.M.L., Karotkevich E.I., Podplutova E.A., Grin M.A.**

MIREA – Russian University of Technology, Moscow, 119454, Russia

Email: [tikhonov\\_s@mirea.ru](mailto:tikhonov_s@mirea.ru)

Aminooxybenzenes are versatile building blocks that can form the basis for novel molecules with diverse therapeutic applications. Previously, our research team developed a series of bacteriochlorin photosensitizers modified with different aminooxyalkyl chains. From this group, the leader compound dipropoxy-BPI was identified, which possesses several advantages [1]. By replacing the alkyl group with an aryl group, we can expand the  $\pi$ -system and improve the properties of the PS, as well as broaden the range of potential targets and introduce new functional groups for modifying these molecules. For example, incorporating pH-sensitive moieties can create targeted drugs with combined modes of action. Studying the spectrum of possible targets for aminooxybenzenes, including those attached to natural chlorine molecules, using *in silico* methods, revealed that the main targets for most monosubstituted aminooxybenzenes are carbonic anhydrase (CA) proteins. Proteins CA9 and CA12 are overexpressed by tumor cells, as well as proteins CA1 and CA2. However, to suppress oncogenesis, it is necessary to inhibit groups 9 and 12, and not inhibit groups 1 and 2. The complexity of ligands development is associated with the structural similarities in the structures of these proteins.



In this work, we synthesized a number of PS based on chlorins substituted with aminooxybenzenes at different positions in the macrocycle. Using *in silico* methods, we studied a number of potential linker structures and predicted the stability of the N-O and C=N bonds. Based on the obtained data, we collected the structures of PS-linker-CT agents and selected one leader molecule for synthesis, which included aminoamidochlorin e6 as PS and tin(IV) carboxylate complex as chemotherapy agent.

*Acknowledgements: The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government assignment № 075-00701-24-07 dated 04/03/2024; FSFZ-2024-0013)*

## Refenceses

- [1] Filonenko, E.V.; Urlova, A.N.; Vakhobova, Y.V.; Medvedev, S.V.; Matorin, O.V.; Grigorievykh, N.I.; Kaprin, A.D. Multi-course photodynamic therapy of basal cell skin cancer of the central face area (clinical study). *Biomed. Photonics* 2019, 8, 47–52.
- [2] Supuran C. T. Structure and function of carbonic anhydrases // *Biochemical Journal*. – 2016. – T. 473. – №. 14. – С. 2023–2032.

# DIPHOSPHORYLATED PYRAZINES: UNCOMMON SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES

**Volostnykh M.V.<sup>1</sup>, Enakieva Yu.Yu.<sup>1</sup>, Kirakosyan G.A.<sup>1,2</sup>, Grigoriev M.S.<sup>1</sup>, Stuzhin P.A.<sup>3</sup>, Gorbunova Yu.G.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

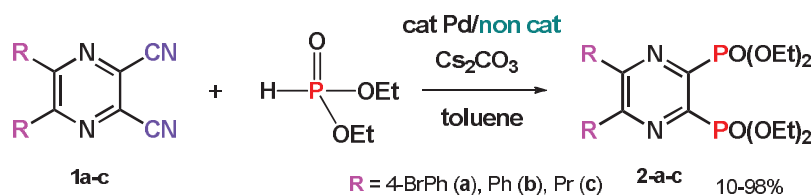
<sup>2</sup> *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: marinavolostnykh@gmail.com*

It is well known that pyrazine due to the presence of two electronegative N atoms is an electron-deficient aromatic molecule and its derivatives have an enhanced ability to participate in nucleophilic substitution. Thus, different N-, O-, and S-nucleophiles easily substitute the halogen atoms directly attached to pyrazine ring, and this was used for preparation of wide variety of 5,6-substituted pyrazine-2,3-dicarbonitriles as precursors for pyrazinoporphyrazines from 5,6-dichloro-2,3-dicyanopyrazine [1]. Direct phosphorylation of pyrazines is much less elaborated than for other aromatic heterocycles [2].

Herein, we have demonstrated the first examples of a synthesis of pyrazine phosphonates **2a-c** from the readily available diethylphosphite and corresponding pyrazine-2,3-dicarbonitriles **1a-c** via C–CN bond cleavage followed by C–P coupling (Scheme). This transformation proceeds smoothly under both Hirao procedure using Pd-catalyst and in non-catalytic conditions in the presence of a strong base.



It is suggested that the reaction proceeds as a nucleophilic aromatic substitution of the CN-group, which was also confirmed by DFT calculations. The presence of base which deprotonate diethylphosphite is an important factor allowing this reaction. The observed dependence of the yields on donor/acceptor properties of the substituents in 5,6-position (4-BrPh (98 %) > Ph (87–92 %) >> Pr (10–16 %)) is in line with this mechanism. Also, it was observed that due to high reactivity of dicyanopyrazine in nucleophilic reaction using ethanol as solvent leads to substitution of one of CN groups by ethoxide as a main product. Diphosphonate and ethoxy/cyano substituted pyrazines bearing two 4-bromophenyl groups were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. All new phosphorylated pyrazines **2a-c** were fully characterized by NMR and IR spectroscopies as well as MALDI TOF mass-spectrometry. An interesting feature of diphosphorylated pyrazines is an observation of through-space coupling constants between methylene protons of P(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> groups attached to 2,3-position of pyrazine ring and 5,6-carbon atoms which evidence about their proximity.

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (23-43-00136).*

## References

- [1] Donzello, M. P.; Ercolani, C.; Novakova, V.; Zimcik, P.; Stuzhin, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 107–179.  
 [2] Tsuzuki, K.; Tada, M.. *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23* (5), 1299–1301.



# COORDINATION AND REDOX PROPERTIES OF DIMERIC TETRAPYRROLE MACROCYCLIC COMPLEXES OF TRANSITION METALS

**Zaitseva S.V.<sup>1</sup>, Zdanovich S.A.<sup>1</sup>, Tyulyaeva E.Yu.<sup>1</sup>, Suharev V.S.<sup>1,2</sup>, Zaitsev M.V.<sup>1,2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya St. 1, Ivanovo 153045 Russian Federation*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy Str. 7, Ivanovo 153000 Russian Federation*

*E-mail: svz@isc-ras.ru*

The knowledge on the composition and functions of the active sites of heme enzymes in details, as well as the possibility to vary their catalytic activity, has being of great important for many years due to the biological significance of such redox systems and the desire to develop powerful catalysts with high efficiency. The experimental and theoretical studies using model compounds offer an ideal way to address emerging challenges. Modeling molecular platforms based on synthetic metalloporphyrins and their analogues allows us to study the highly reactive intermediates generated under well-controlled conditions, and to point toward tune their activity in various processes. Crucial tool for such tuning is axial coordination, responding for feasibility of important chemical and photochemical redox reactions.

Recently, homo/heteroleptic  $\mu$ -nitrido- and carbide-dimer porphyrin-like complexes of transition metals have attracted significant interest. These compounds are characterized by excellent stability, they have several active sites in the molecule and, accordingly, high reactive capability. The dimer platform encourages generation of high-valent oxo-species with strong oxidative properties for efficient catalysis.

Here we report on the coordination and redox properties of  $\mu$ -nitrido- and carbido-dimeric tetrapyrrole macrocyclic binuclear complexes of transition metals in the reaction with bioactive molecules (N-bases, <sup>t</sup>BuOOH). The basic chemical facets of the peroxide activation process, including the cleavage of the O-O bond in the alkylhydroperoxo complex, are noted. Factors influencing the type and activity of the intermediates of the reactions simulating the “peroxo-shunt” pathway are found. A comparative evaluation of the stability of the molecular complexes with N-bases and the kinetic parameters of redox processes depending on the nature of the studied compounds is presented. The dimers with an asymmetric structure bearing non-equivalent metal centers in macrocyclic ligands with different electronic structures (heteronuclear heteroleptic compounds) are shown to exhibit higher reactivity compare to homo-nuclear/leptic counterparts.

As the demand for sustainable chemistry and environmentally friendly chemical process increases, the obtained results are of essential interest due to biological significance of investigation of the model reactions involving N-bases and <sup>t</sup>BuOOH.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (Project number no. 23-23-00421).*

# 5,10,15,20-TETRAKIS(4-HYDROXYPHENYL)-PORPHYRIN COMPLEX POLYMER COMPOUND WITH IRON (II) AS AN ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION

**Zakharov N.S.<sup>1</sup>, Oskin P.V.<sup>1</sup>, Rumyantseva V.D.<sup>2</sup>**

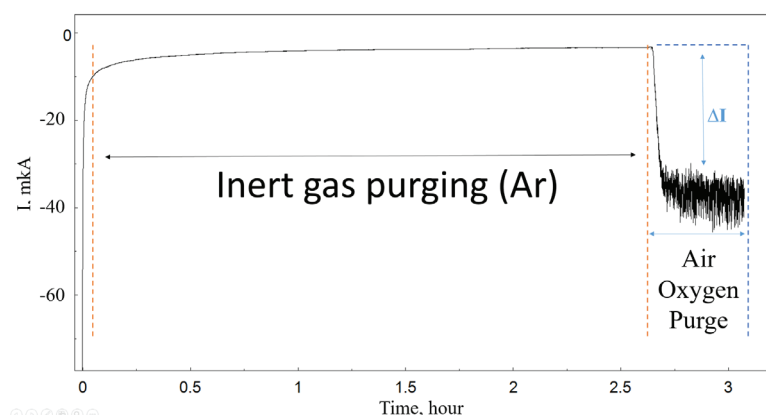
<sup>1</sup>Tula State University, Tula, Russia, laboratory of ecological and medical biotechnology

<sup>2</sup>MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

E-mail: Zakharofnikita@gmail.com

Platinum is one of the most efficient but expensive metals, which significantly increases the cost of technological processes and limits the application of fuel cells. On the other hand, there is a trend in industry to use carbon materials for electrochemical and electrocatalytic processes. The efficiency of carbon materials can be increased by fixing transition metal-based electrocatalysts on their surface [1].

In this work, the preparation of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin complex with iron (II) in dimethylformamide followed by its electrochemical polymerisation (cyclic voltammetry) in a ternary eutectic melt (acetamide – urea – ammonium nitrate) at room temperature was carried out. The optimal conditions for the preparation of the polymer film from the porphyrin complex with Fe<sup>2+</sup> were selected by cyclic voltammetry. The potential range was 0–1.2 V, the potential scanrate was 50 mV/s, the number of cycles during electropolymerization was 40 (for a graphite electrode with a diameter of 4 mm).



**Fig. 1.** Chronoamperogram of the modified electrode at  $-0.5$  V

The graphite electrode modified by a polyporphyrin film with iron (II) was used for electrocatalysis in the oxygen reduction reaction. The current density was determined by chronoamperometry as the difference of limiting currents in the presence and absence of oxygen at a potential of  $-0.5$  V relative to the silver chloride reference electrode (Figure 1). The current density of electrocatalytic oxygen reduction was  $120 \pm 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

*The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the state assignment № FEWG-2024-0003 Biocatalytic systems based on microorganism cells, subcellular structures and enzymes in combination with nanomaterials).*

## References

- [1] Tesakova M. V., Kuzmin S. M., Parfenyuk V. I. Electrodeposition of films of individual 5, 10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl) porphyrin metal complexes and their composite for electrocatalytic oxygen reduction //Inorganic Chemistry Communications. – 2022. – T. 135. – C. 109106.



## MOLECULAR STRUCTURE OF MACROCYCLES PROMISING FOR ORGANIC ELECTRONICS

**Zhabanov Yu.A., Eroshin A.V., Otlyotov A.A., Kuzmin I.A., Shlykov S.A., Ryzhov I.V., Vyalkin D.A., Kurochkin I.Yu., Pogonin A.E. and Girichev G.V.**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: zhabanov@isuct.ru*

The increasing interest in metal complexes of porphyrins, porphyrazines and their analogues is due to the fact that these compounds demonstrate examples of their successful application for gas-phase transport in order to obtain films for various purposes, up to the formation of films of high-temperature superconductors. Their distinctive feature is that they not can only be used as volatile components for deposition of a metal layer on the surface of a semiconductor, but also exhibit outstanding semiconducting properties. Structural studies of complexes with metal ions can make it possible to analyze the influence of the nature of the metal atom on the electronic and geometry structure of ligands, to obtain information about the nature of the chemical bond between the metal and the ligand and to identify trends in changes in the covalent and ionic components of bonding. No less important is information about the effect of peripheral substituents on the structure of the macrocyclic complex, as well as on the volatility of these compounds. The identified trends is important for predicting the behavior of these compounds, both in gas and in solution, allowing judging by the nature of substituents of the increase or decrease in volatility and solubility, without additional experiments.

In this work, an experimental and theoretical study of the geometric and electronic structure of molecules of macrocycles was carried out in order to establish and theoretically explain the general patterns in their structure, as well as expand reference information. For a comprehensive study of the structure and energetics of macroheterocyclic compounds, a complex of theoretical and experimental methods was used. Studies of sublimation processes of 21-oxa-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, 21-thia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, 21,23-dithia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin were carried out by mass spectrometry using a Knudsen effusion cell, which made it possible to determine the thermal stability and the possibility of congruent evaporation of these substances in order to establish the prospects for their use in MO CVD technologies. The structure of free molecules of octaethylporphyrin, its complex with palladium, 21-thia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, chloro-subphthalocyaninato boron(III) and chloro-dodecafluorosubphthalocyaninato boron(III) which, according to mass spectrometry data, can be congruently transferred to the gas phase, was determined by gas electron diffraction. Electron diffraction studies are of particular importance due to the fact that the resulting molecular structure is free from collective interactions characteristic of X-ray and neutron diffraction, which makes it possible to establish with high reliability the fine details of the geometric structure of molecules necessary for reliable prediction of gas-phase processes used in modern micro- and nanoelectronics, as well as in optoelectronics.

An important component of the studies carried out is the theoretical determination of the geometric and electronic structure of macroheterocyclic compounds using high-level quantum chemical calculations, which made it possible to determine the effect of substituents on the structure and spectral properties of these compounds. Quantum chemical calculations have been carried out for a number of metal complexes with macroheterocyclic ligands, for example, porphyrins, phthalocyanines, porphyrazines, subphthalocyanines.

*This work was supported by the Russian Science Foundation grant 20-13-00359.*

# SYNTHETIC STRATEGIES TOWARDS EGFR-TARGETED CONJUGATES BASED ON AMPHIPHILIC MESO-ARYLPORPHYRINS AND ITS PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Zhdanova K.A.<sup>1</sup>, Savelyeva I.O.<sup>1</sup>, Bortnevsckaya Y.S.<sup>1</sup>, Usanev A.Y.<sup>1</sup>, Kitoroage O.O.<sup>1</sup>, Karpechenko N.Y.<sup>2,3</sup>, Nikolskaya E.D.<sup>4</sup>, Bragina N.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology of the Ministry of Health of Russia, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Pirogov National Research Medical University, Ministry of Health of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Photodynamic therapy (PDT) is one of the promising new strategies for the cancer treatment. The combined action of the light, oxygen molecules and a photosensitizer (PS) launches highly toxic reactive oxygen species (ROS). ROS subsequently oxidize surrounding organelles and biomolecules, which ultimately leads to cell death and elimination of the tumor.

A modern strategy to improve PDT is closely related to the creation of new targeted PS. Small-molecule inhibitors of epidermal growth factor and vascular endothelial receptors (EGFR and VEGFR) have become one of the most intensively studied objects in current pharmacological anticancer research, as they play an important role in cell signaling. EGFR and VEGFR receptors are overexpressed in rapidly growing tumor tissues due to the active vascularization. Combination of PS and EGFR inhibitors are the main goal of our research.

In our work we have developed routes to synthesize new conjugates with clinically approved drugs as Erlotinib and Dasatinib. Cu(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction was chosen for the target conjugate synthesis. The synthesized conjugates exhibited phototoxic effect on the tumor cells such as A431, MDA-MB-231, MCF7 [1]. It was shown that conjugates with Erlotinib had the most pronounced ability to accumulate in cells. Confocal microscopy revealed that the chosen leading compounds was able to be internalized by A431 cells and accumulation in mitochondria or endosomal compartments of the cell was shown for the different type conjugates.

The second targeting strategy include synthesis of PS conjugates with the glycolysis inhibitors such as 2-deoxy-D-glucose, which prevent the synthesis of glucose-6-phosphate and the formation of pentose phosphates in the pentose phosphate metabolic pathway, depriving tumor ATP formed during glycolysis [2]. In this research work, conjugates of *meso*-arylporphyrins with 2-deoxy-D-glucose at the periphery of the macrocycle were obtained. Porphyrins of structural types A4 and A3B were synthesized by monopyrrole condensation using the Lindsey method in high yields. Targeted conjugates were received via CuAAC reaction and characterized using physico-chemical methods. The study of such conjugates presents new alternative strategy towards targeted conjugates.

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project № 22-73-10176).*

## References

- [1] Bortnevsckaya YS, Shiryayev NA, Zakharov NS, Kitoroage OO, Gradova MA, Karpechenko NY, Novikov, AS, Nikolskaya ED, Mollaeva MR, Yabbarov NG, Bragina NA, Zhdanova KA. *Pharmaceutics* 2023, 15,1284. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041284>
- [2] Liberti MV, Locasale JW. *Trends in biochemical sciences*, 2016. 41(3), 211–218

---

# **Стендовые доклады**

# ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ BODIPY КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРАНОСТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФОТО- И PH-СТАБИЛЬНОСТЬ, ЛИПОФИЛЬНОСТЬ

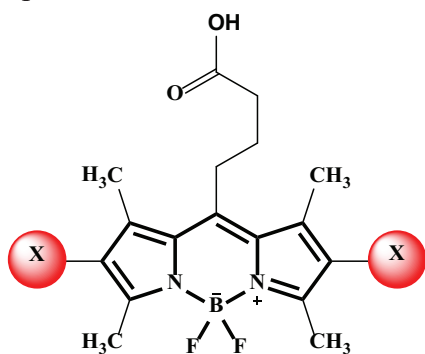
**Белякова Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Еремеева Ю.В.<sup>2</sup>, Гусева Г.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

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

E-mail: katu\_belyakova@mail.ru

Угрожающе растущее число патогенных микроорганизмов, резистентных к существующим ныне антибиотикам, инициировало ученых направить свои исследования на создание эффективных биосовместимых и фоточувствительных соединений – фотосенсибилизаторов (ФС), необходимых для антимикробной фотодинамической терапии. Одними из перспективных кандидатов потенциальных ФС являются галогензамещенные бор(III)дипиррометенаты, обладающие эффективной фосфоресценцией и генерацией синглетного кислорода. Галогенирование дипиррометенового остова является наиболее простым и удобным способом усиления запрещенных по спине безызлучательных и излучательных процессов интеркомбинационного перехода ISC и T<sup>1</sup>S<sup>0</sup> соответственно.



где X - H, Br, I

**Рисунок 1.** Молекулярные структуры мезо-BODIPY бутановой кислоты **1** и ее дибром- и диiod-производных **2** и **3** соответственно

В докладе будут представлены результаты синтеза и сравнительного анализа влияния галогенирования и природы растворителя на спектральные, генерационные характеристики, фотостабильность и сродство к биоструктурам потенциальных фотосенсибилизаторов на платформе дийод- и дибром-BODIPYs, содержащих в мезо-спейсере остаток бутановой кислоты (Рисунок 1).

Установлено, что все полученные красители **1–3** наделены интенсивными хромофорными свойствами с  $\lg \epsilon \sim 4.65–4.89$  при  $\lambda = 496–538$  нм. Негалогенированная BODIPY бутановая кислота **1** флуоресцирует при  $\lambda = 510–517$  нм с  $\phi^{\text{fl}} \sim 80–93$  %. Влияние «тяжелого» атома проявляется в красном сдвиге максимума интенсивных полос поглощения и испускания (до 36 и 39 нм, соответственно), а также в тушении флуоресценции карбоксил-BODIPYs **2** и **3** ( $\phi^{\text{fl}} \sim 2–26$  %) в сравнении с алкилзамещенным аналогом **1**. Преимуществом полученных дийод- и дибромзамещенных красителей

**2** и **3** является их высокая эффективность генерировать синглетный кислород с ФД  $\sim 65–80$ %. Следует отметить, что наличие в мезо-позиции дипиррометенового остова объемного  $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  заместителя приводит к заметному (до  $\sim 1.5$  раз) повышению фотостабильности комплексов. Структурная модификация путем введения в дипиррометеновый остов карбоксильных остатков и атомов галогенов (Br, I) приводит к заметному повышению (в  $\sim 2$  раза) сродства мезо-BODIPY карбоновых кислот **2** и **3** к гидрофильным биоструктурам в сравнении с мезо-BODIPY эфирами, что представляет интерес для биологических и медицинских приложений.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ BF<sub>2</sub>-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

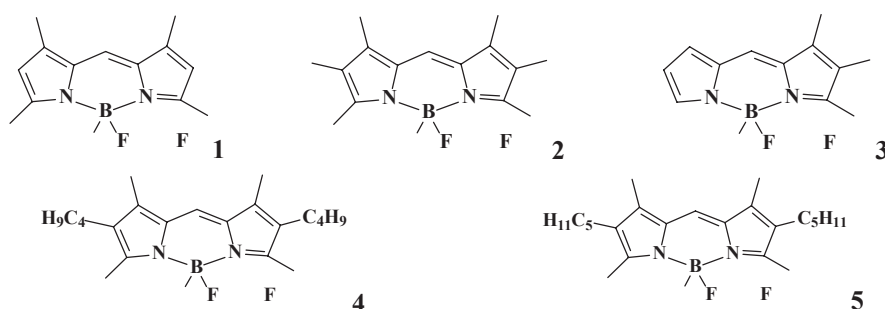
Березина Н.М.<sup>1</sup>, Базанов М.И.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

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

E-mail: sky\_berezina@rambler.ru

Преимущества координационных соединений дипирролилметенов с бором(III) – высокая чувствительность квантового выхода флуоресценции, длин волн поглощения и испускания к структурно-сольватационным эффектам, которые позволяют подстраивать их характеристики под конкретные практические задачи. Одним из наиболее эффективных способов воздействия на свойства люминофоров – модификация дипиррометенового молекулярного остова за счет индивидуальных типов замещения, которая приводит к перераспределению электронной плотности в сопряженной системе хромофора за счет электронных эффектов. Такие изменения должны проявляться в электрохимических величинах окислительно-восстановительных потенциалов комплексов. Впервые методом циклической вольтамперометрии в водно-щелочном растворе изучены электрохимические превращения дипиррольных предшественников порфиринов (1–5).



Для 3,3',5,5'-тетраметил- (1), 3,3',4,4',5,5'-гексаметил- (2) и 3,3',5,5'-тетраметил- (5) -4,4'-диамил-2,2'-дипирролилметенов дифторборатов в диапазоне потенциалов +0.7...–1.7 В протекает один процесс электроокисления и три

процесса электровосстановления. Для 3,4,5-триметил- (3) и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутил-2,2'-дипирролилметенов (4) дифторбораты наблюдается три процесса электровосстановления. Увеличение числа электронодонорных заместителей комплексов дипирролилметена приводит к некоторому уменьшению восстановительной способности по всем стадиям восстановления, что согласуется результатами электрохимических исследований для неводных сред. Увеличение длины алкильных заместителей наоборот приводит к ее росту. Каталитическая активность соед. 1–5 возрастает, согласно снижению потенциала электровосстановления O<sub>2</sub> и потенциала в пике E<sub>p</sub>: (2) {ΔE<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) = 70 мВ} < (1) {50 мВ} < (3) {40 мВ} = (4) {40 мВ} < (5) {30 мВ}, что показывает положительное влияние введения электронодонорных заместителей в комплексах на процесс электровосстановления O<sub>2</sub>. Однако при увеличении длины алкильных заместителей (соед. 2, 4, 5) активность комплексов понижается, поскольку индуктивный эффект (+I-эффект) заместителей снижается с увеличением длины цепи. Такая же зависимость прослеживается для ранее изученных тетрапиррольных макроциклических соединений – порфиринов [1].

## Литература

[1] Berezina NM, Klueva ME, Bazanov MI. *Macroheterocycles* 2017, 10(3), 308–313.



# ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРАЗИНОВ AL(III), GA(III), IN(III) И ИХ ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОМОЩЬЮ DFT И TDDFT МЕТОДОВ

**Вьялкин Д.А., Ерошин А.В., Финогенов Д.Н., Жабанов Ю.А.**

*Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: vyalkin\_da@isuct.ru*

Фталоцианины (Pcs) и порфиразины (Pzs) являются синтетическими аза-аналогами природных порфиринов. В последние годы Pcs и Pzs продемонстрировали перспективы применения в органических электронных фоторецепторах, в фотовольтаике (OPV) и в качестве светоизлучающих диодов (OLED). Хотя Pcs чаще всего используются в качестве доноров электронов в органических фотоэлектрических устройствах, их использование в качестве материала-акцептора электронов также было продемонстрировано, например, для комплекса хлоралюминия(III) — [ClAlPc] [1]. Аксиальная модификация позволяет регулировать электрические характеристики, в частности, пентафторфенокси-замещенные фталоцианины [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O)AlPc] использовались в OPV как в качестве донора, так и в качестве акцептора [2].

В данной работе методами DFT и TDDFT исследовано влияние пергалогенирования (F, Cl) порфиразинового макроцикла на молекулярную структуру, электронные и спектральные свойства комплексов Al<sup>III</sup>, Ga<sup>III</sup> и In<sup>III</sup>, несущих аксиальную пентафторфенокси-группу (OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). Взаимодействие между аксиальной пентафторфенокси-группой и порфиразиновым ядром осуществляли с использованием метода SAPT0. Согласно результатам расчетов, природа атома металла, а также периферическое галогенирование незначительно влияют на геометрические параметры. Анализ смоделированных спектров показал батохромный сдвиг Q-полосы пергалогенированных комплексов, который коррелирует с сужением щели ВЗМО-НСМО.

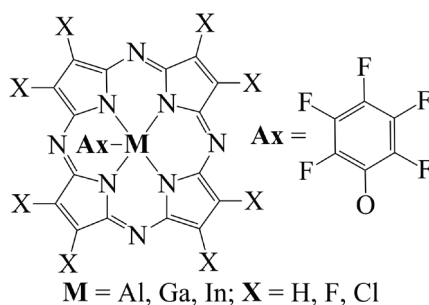


Схема 1

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-73-10126.*

## Литература

- [1] B.H. Lessard, M. A.L.-Amar, T.M. Grant, R. White, Z.-H. Lu, T.P. Bender. *J. Mater. Chem. A*. **2015**, 3, 5047–5053.  
 [2] H. Raboui, M. A.L.-Amar, A.I. Abdelrahman, T.P. Bender. *RSC Adv*. **2015**, 5, 45731–45739.

# НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА E6 С ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

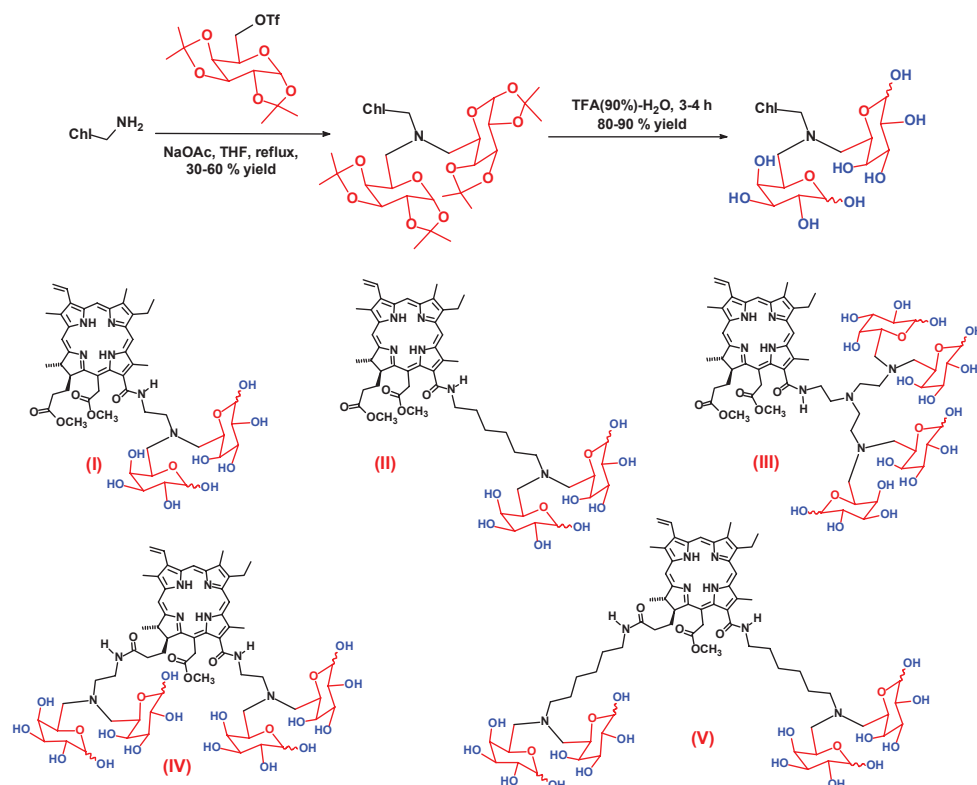
Галочкина Н.Е.<sup>1</sup>, Шестакова Л.Н.<sup>1</sup>, Сороко С.С.<sup>1</sup>, Белотелов А.О.<sup>1</sup>, Мальшакова М.В.<sup>2</sup>, Балалаева И.В.<sup>1</sup>, Шилягина Н.Ю.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ННГУ имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mails: natalia.volkova.unn@yandex.ru; belykh-dv@mail.ru

Внедрение фрагментов галактозы на периферию макроцикла хлоринового фотосенсибилизатора (ФС) повышает биодоступность соединения и может способствовать активному транспорту через клеточную мембрану. Количество фрагментов галактозы и способ их конъюгирования с макроциклом может оказывать существенное влияние на биологические эффекты. В настоящей работе синтезированы водорастворимые производные хлорина e<sub>6</sub> (I-V), отличающиеся между собой количеством фрагментов галактозы в молекуле и/или способом присоединения углеводных фрагментов к хлорinovому макроциклу и изучена их биологическая активность как потенциальных ФС медицинского назначения.



Показано, что количество галактозных заместителей и способ их конъюгирования с хлоринным макроциклом оказывает влияние на фотобиологические свойства, такие как собственная и фотоиндуцированная цитотоксичность и фотоиндуцируемый соединением тип клеточной гибели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в Научно-исследовательской лаборатории «Химия природных соединений и их синтетических аналогов» НОЦ «Техноплатформа 2035». (№FSWR-2024-0002).

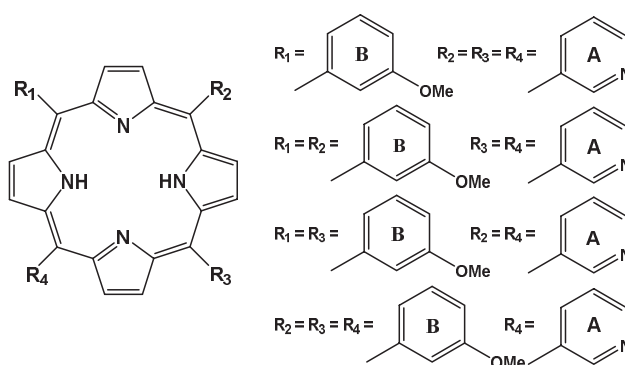
# СИНТЕЗ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ

**Гусев А.С., Кишалова М.В., Любимцев А.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
saneuposad@yandex.ru*

Порфирины являются основой важнейших биологических молекул, моделирование которых представляет несомненный интерес для исследователей. Направленный синтез порфириновых систем, имеющих на периферии заместители различной природы, позволяет получать соединения с новыми полезными свойствами.

Целью настоящей работы явилось получение замещенных порфиринов, содержащих на периферии одновременно пиридилные и метоксифенильные фрагменты.



Для получения смешанно-замещенных порфиринов использовали методы Адлера-Лонго, Линдсея, а также их модификации.

Определены условия получения порфиринов с заданным количеством пиридилных и метоксифенильных фрагментов. Все смешанно-замещенные порфирины выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами электронной и ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 23-23-00600).*

*Работа проведена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

# ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ПАЛЛАДИЕМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

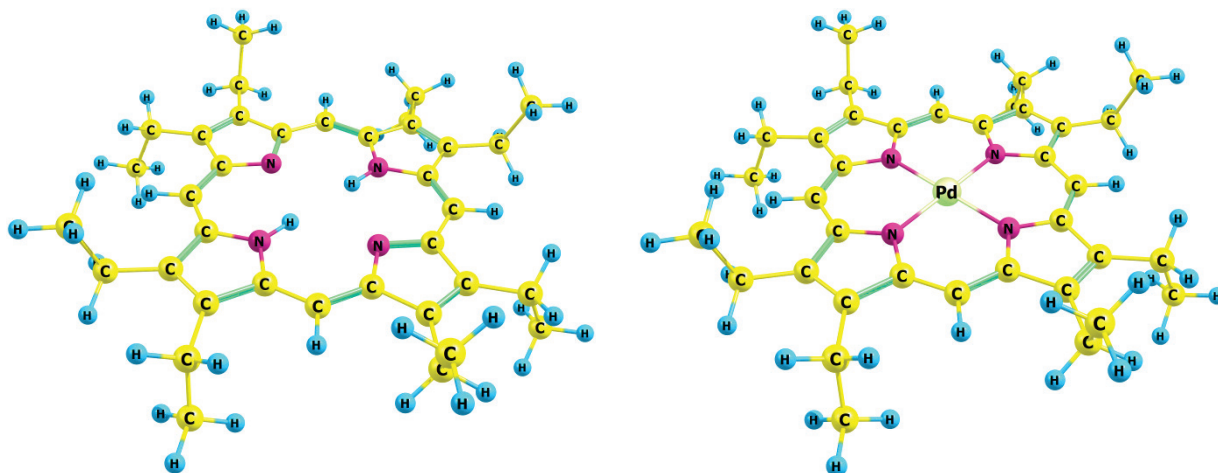
**Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Погонин А.Е., Гиричев Г.В.**

*Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: Alexey.Yeroshin@yandex.ru*

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения нашли множество применений, например, в медицине, молекулярной электронике и фотонике.

В этой работе геометрическое строение свободных молекул безметалльного октаэтилпорфирина  $H_2OEP$  (рисунок 1) и его металлокомплекса с палладием  $PdOEP$  было установлено с помощью квантово-химических расчетов  $B3LYP/cc-pVTZ$  (28 основных электронов палладия были описаны псевдопотенциалом) и экспериментально методом газовой электронографии. Значение фактора рассогласования в эксперименте составило 3.5 % и 4.8 %, соответственно.



**Рисунок 1.** Молекулярные модели  $H_2OEP$  (слева) и  $PdOEP$  (справа)

На примере комплекса с цинком ( $ZnOEP$ ) было показано, что методом газовой электронографии невозможно отличить друг от друга конформеры, отличающиеся ориентацией этильных групп. По этой причине обработка результатов электронографического эксперимента была проведена в предположении структуры  $D_{2h}$  ( $H_2OEP$ ) и  $D_{4h}$  ( $PdOEP$ ).

Анализ полученных результатов показывает, что квантово-химический подход  $B3LYP/cc-pVTZ$  несколько занижает величины связанных расстояний C-N пиррольных циклов. Экспериментально определенное расстояние Pd-N составило 2.032(6) Å.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10126).*

## ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ РАКОВЫХ КЛЕТОК С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИИ БАКТЕРИОХЛОРИНА

**Замай Г.С.<sup>1,2</sup>, Кириченко Д.А.<sup>1</sup>, Кастюк М.Р.<sup>3</sup>, Иванова Д.А.<sup>3</sup>, Белошедова У.В.<sup>3</sup>,  
Кошманова А.А.<sup>1</sup>, Замай Т.Н.<sup>1,2</sup>, Кичкайло А.С.<sup>1,2</sup>, Любимцев А.В.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Красноярский научный центр СО РАН

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: galina.zamay@gmail.com

В последние десятилетия идет активное изучение фотодинамической терапии (ФДТ) для лечения онкологических заболеваний [1].

Целью исследования стало изучение композиции бактериохлорина для ФДТ клеток рака легкого.

В качестве объекта для ФДТ использовали первичные культуры рака легкого и глиобластомы. Клетки культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе в 96-луночном планшете до получения монослоя. После добавления фотосенсибилизаторов планшет помещали в CO<sub>2</sub>-инкубатор на 24 часа, затем подвергали лазерному излучению при длине волны 660 нм в течение 10 мин.

Клетки окрашивали флуоресцентными зондами для оценки уровня каспазы и АФК, ядра клеток окрашивали DAPI. Далее оценивали доли мертвых и живых клеток до и после облучения. Результаты исследований показали, что после воздействия композицией бактериохлорина все опухолевые клетки погибли, тогда как в контроле все клетки оставались жизнеспособными. Показателями клеточной смерти считались нарушение целостности клеточной мембраны, которое приводило к некрозу или апоптозу.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-23-00600, <https://rscf.ru/project/23-23-00600/>)*

### Литература

- [1] Коршунова О.В., Плехова Н.В. Фотодинамическая терапия в онкологии: настоящее и будущее // Тихоокеанский медицинский журнал. 2020. №4. С.15–20.
- [2] Крат А. В., Замай Т. Н., Замай Г. С., Коловская О. С., Григорьева В. Л., Кичкайло А. С., Зуков Р.А. Использование ДНК-аптамеров в оценке распространённости опухолевого процесса у больных раком легкого // Сибирское медицинское обозрение. 2016 №5 С. 96–98.



# ИНТРАОПЕРАЦИОННОЕ ОКРАШИВАНИЕ РАКА ЛЕГКОГО С ПОМОЩЬЮ ФОТОДИТАЗИНА, ИНКАПСУЛИРОВАННОГО В ЛИПОСОМЫ И МОДИФИЦИРОВАННОГО АПТАМЕРОМ LC17

**Кириченко Д.А.<sup>1</sup>, Замай Г.С.<sup>1,3</sup>, Замай Т.Н.<sup>1,3</sup>, Кичкайло А.С.<sup>1,3</sup>, Кошманова А.А.<sup>1</sup>, Лузан Н.А.<sup>1</sup>, Росинский С.В.<sup>2</sup>, Крат А.В.<sup>2</sup>, Сидоров С.А.<sup>2</sup>, Зуков Р.А.<sup>2</sup>, Любимцев А.В.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск, Россия

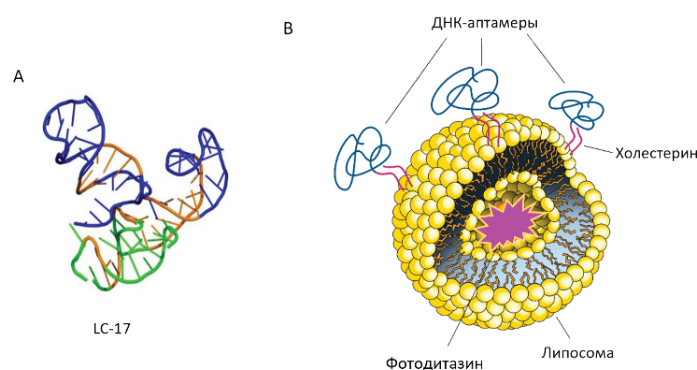
<sup>2</sup>Краевое государственное бюджетное учреждение здравоохранения «Красноярский краевой клинический онкологический диспансер имени А.И. Крыжановского»

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: galina.zamay@gmail.com

На сегодняшний день, частота возникновения рецидива немелкоклеточного рака легкого (НМРЛ) в позднем послеоперационном периоде составляет около 45 %, что является острой проблемой и требует более точного диагностического подхода и своевременного лечения. Основным методом лечения рака легкого остается радикальная хирургия. Тем не менее, после оперативного вмешательства часть метастатических очагов может остаться в легочной паренхиме, со временем вызывая локорегионарные рецидивы и отдаленное метастазирование, несмотря на проведенную адъювантную противоопухолевую терапию. Для улучшения эффективности диагностики у пациентов применяются флуоресцентно-навигационные хирургические методы (ФНХ), основанные на использовании флуоресцентных красителей. Целью данной работы стала разработка препарата для флуоресцентно-навигационной хирургии, на основе аптамеров и фотодитазина. В исследовании фотодитазин инкапсулировали в липосомы, модифицированные аптамером LC-17 (Рис. 1). Эксперименты *in vivo* на мышах показали способность аптамера к специфической аккумуляции в опухоли легкого человека. По результатам проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии фотодитазин, инкапсулированный в липосомы с аптамером специфически окрашивал опухолевые клетки.



**Рис. 1.** А) Модель аптамера LC-17, В) схема, изображающая связку LC-17-липосома-золотой нанокластер

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-23-00600, <https://rscf.ru/project/23-23-00600/>). Исследования на клеточных культурах проведены в рамках государственного задания Министерства Образования и Науки РФ FWES-2022-0005.

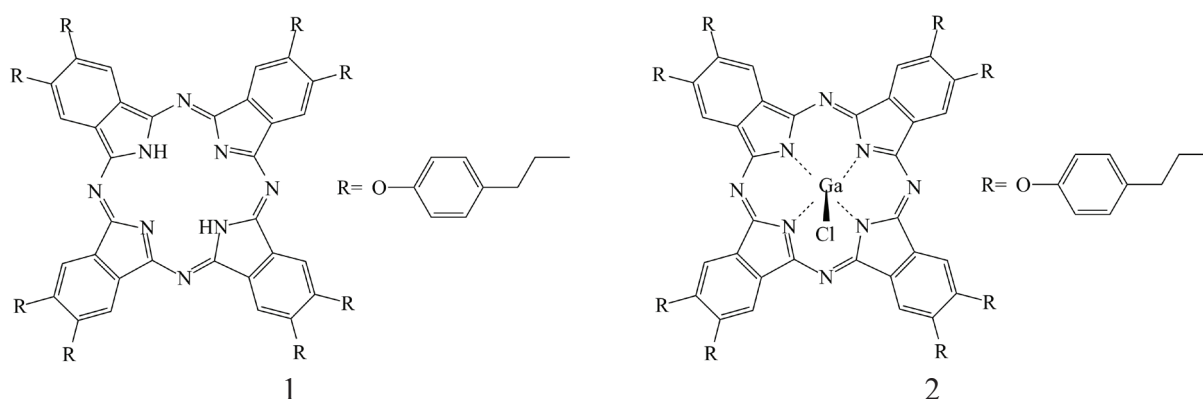
# ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКТА(4-ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА С Ga(III)

**Князева А.А., Петрова У.А., Жабанов Ю.А., Ерошин А.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: knyazeva\_alinal@mail.ru*

Фталоцианины и их родственные соединения используются в качестве пигментов для красителей или в качестве фоточувствительных материалов. Кроме того они могут быть использованы в электронике благодаря своим электронным свойствам, служат в качестве полупроводников, катализаторов или для создания органических солнечных элементов. В данной работе проведено исследование строения молекул окта(4-пропилфенокси)фталоцианина и его металлокомплекса с Ga(III) методами квантовой химии. Для оптимизации геометрии и расчёта электронных спектров поглощения использовали метод теории функционала плотности DFT в приближении CAM-B3LYP с базисным набором def2-TZVPD.



**Рис. 1.** Структурные формулы окта(4-пропилфенокси)фталоцианина (1) и его металлокомплекса с Ga(III) (2)

Установлено, что окта(4-пропилфенокси)фталоцианин (1) обладает плоской структурой макроцикла, в то время как структура металлокомплекса с Ga(III) (2) характеризуется куполообразным искажением. Также можно отметить, что обе полученные структуры относятся к точечной группе симметрии  $C_1$ .

Также выполнено моделирование электронных спектров поглощения с применением TDDFT расчетов. Было выявлено, что у окта(4-пропилфенокси)фталоцианина (1) в видимой области спектра самая интенсивная полоса поглощения находится при 630 нм, в то время как у металлокомплекса с Ga(III) (2) наблюдается bathochromic shift максимума поглощения на 14 нм.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ЭФИРОВ ХЛОРИНА E6 И ИХ Ni КОМПЛЕКСОВ

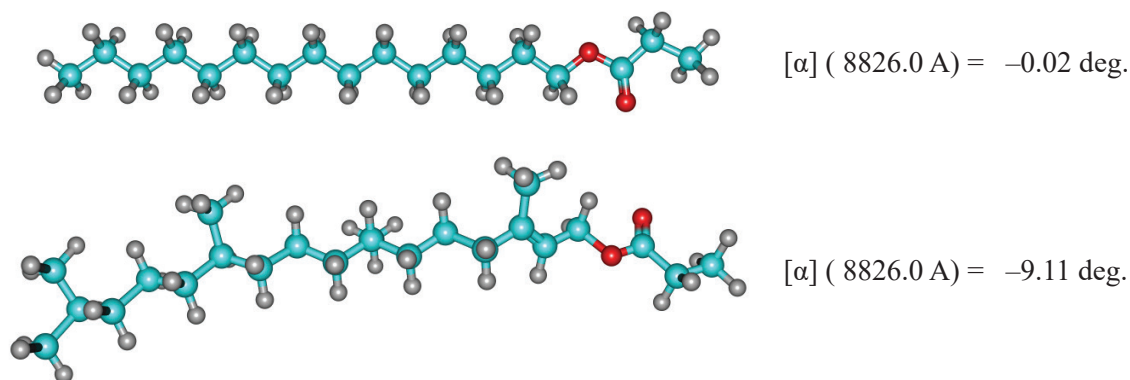
**Кузьмина А.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: a.ukhova@yandex.ru*

Изучено влияние длинных алифатических заместителей амфифильных 13(N)-метиламид-15-метил,17-алкильных эфиров хлорина e6 (17-пентадецил 1 и 17-фитил- 2) и их Ni комплексов (Ni-1 и Ni-2) на геометрию, хиральность и способность к скручиванию нематической фазы смеси алкоксицианобифенилов. Квантово-химическая оптимизация геометрии макрогетероциклов проведена с использованием метода DFT (CAM-B3LYP/6-31 G(d,p) functional). Адекватность моделирования была установлена путем сравнения расчетных и экспериментальных спектров ЯМР 1H и 13C, электронной спектроскопии поглощения и кругового дихроизма, а также удельного оптического вращения. При анализе экспериментальных спектров CD обнаружены низкие значения g-факторов диссиметрии МГЦ с фитильным заместителем. Квантово-химически установлена причина этого эффекта, связанная с переносом хиральности стереогенных центров заместителя на макроциклический хромофор в ассоциате.

Показано, что основной причиной снижения анизотропии диэлектрической проницаемости при индукции спиральных фаз является 3D-компенсация диполей молекул ЖК. С использованием квантово-химических расчетов сольватов МГЦ установлены особенности влияния структуры алифатических цепей и комплексообразования на физические свойства индуцированных мезофаз.



**Рис. 1.** Оптимизированные структуры и оптические углы поворота амфифильных 13(N)-метиламид-15-метил,17-алкильных эфиров хлорина e6 (17-пентадецил 1 и 17-фитил- 2)

*Работы проводились в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FZZW-2023-0009.)*

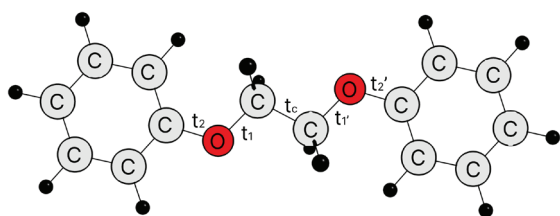
# КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ 1,2-ДИФЕНОКСИЭТАНА

**Курочкин И.Ю., Гиричев Г.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: ivan.kurochkin.95@bk.ru*

Данная работа включает результаты изучения геометрической структуры и конформационных свойств молекулы 1,2-дифеноксиэтана (DPE) (Рис. 1) по данным квантово-химических (КХ) расчетов и газовой электронографии (ГЭ). Предварительный конформационный поиск полумпирическим методом GFN2-хТВ, реализованном в программе CREST, дал 119 различных вариантов структуры DPE. Оптимизация полученных геометрий на уровне PBE0/def2-TZVPP(D3BJ) показала возможность существования всего 11 уникальных форм DPE (Табл. 1).



**Рис. 1.** Структура 1,2-дифенооксиэтана (DPE) с обозначениями двугранных углов

В Табл. 1 приведены предварительные величины факторов рассогласования  $R_f$  используемых моделей с экспериментальными данными для вариантов обработки ГЭ данных в предположении присутствия в исследуемом паре единственного конформера.

**Табл. 1.** Величины относительных энергий ( $E_{\text{отн}}$ , ккал/моль), основных двугранных углов ( $\nu$ ) и величин  $R_f$  (%) для конформеров DPE

№	GFN2-хТВ	PBE0/def2-TZVPP(D3BJ)						ГЭ
	$E_{\text{отн}}$	$t_c$	$t_1$	$t_1'$	$t_2$	$t_2'$	$R_f$	
1	4.8	0.0	-71.5	177.9	177.9	-178.5	-178.5	5.3
2	1.4	0.1	180.0	180.0	180.0	0.0	0.0	6.9
3	1.3	0.9	-178.0	80.3	-179.7	2.1	179.9	6.2
4	2.4	1.0	73.4	-175.4	-101.5	175.5	15.6	5.1
5	2.3	1.0	-68.7	176.7	-76.4	-177.7	-6.5	5.5
6	0.0	1.3	77.7	-98.4	-98.4	15.0	15.0	7.4
7	1.0	1.3	-69.5	97.2	-76.8	176.4	-6.0	6.3
8	1.2	1.9	176.0	80.6	80.6	-168.1	-168.1	5.8
9	0.9	2.1	180.0	-80.4	80.4	177.9	-177.9	7.2
10	2.5	2.2	65.6	76.3	76.3	-174.5	-174.5	7.6
11	0.8	2.6	-124.9	74.5	-74.4	-2.2	-178.7	7.0

Ввиду высокой конформационной лабильности, реализующаяся геометрия DPE может нести на себе отпечаток действия различных нековалентных взаимодействий, между разными фрагментами молекулы. Оценка данных типов взаимодействия осуществлялась методом F1-SAPT0/jun-cc-pVDZ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00359).*

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ и МОЛЬНОЙ ДОЛИ КАТАЛИЗАТОРА

**Новиков И.В., Кулёв В.А., Агеева Т.А.**

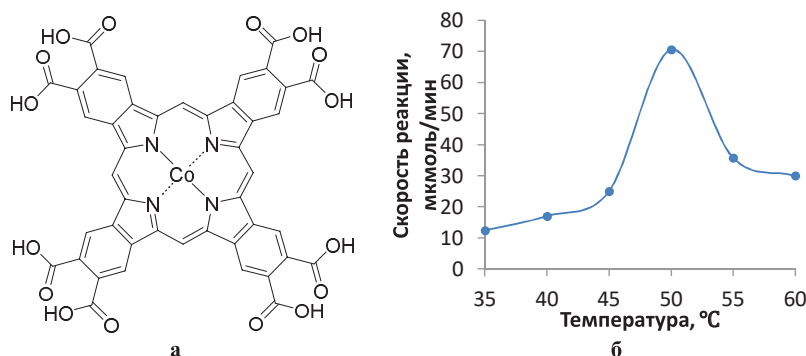
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: betagroove@mail.ru*

Объектом координационной химии являются соединения, состоящие из органического лиганда, содержащего нуклеофильные группы, и координирующего атома металла. В случае использования поливалентных лиганда и металла удаётся получить координационные полимерные кристаллические структуры, обладающие высокой пористостью, которые принято называть металлоорганическими каркасными структурами (МОКС). Благодаря их высокой пористости и комбинации органического фрагмента и атома металла МОКС находят применения в различных сферах науки и техники. Их используют для выделения воды из окружающего воздуха, хранения различных газов, в том числе водорода, разделения рацемических смесей как хиральный сорбент, а также катализа различных реакций.

В настоящей работе была изучена гетерогенная каталитическая активность МОКС на основе фталоцианината металла в реакции окисления 4-трет-бутилпирокатехина кислородом воздуха. Для этого был синтезирован октакарбокситфалоцианинат кобальта и получен МОКС на его основе, в котором вторичными строительными блоками являются оксидные кластеры индия.

Исследованы влияние температуры реакционной массы и концентрации субстрата на активность полученного МОКС в реакции окисления 4-трет-бутилпирокатехина кислородом воздуха, катализируемой МОКС. Обнаружено, что наибольшей активностью полученный МОКС обладает при температуре реакционной среды 50 °С (рис. 1б), при этом количество катализатора должно быть 1 моль% от количества субстрата.



**Рис. 1.** Структура октакарбокситфалоцианината кобальта (а), зависимость скорости реакции от температуры среды (б)

*Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2023-0009.*



# МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ АЗО-КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛА

**Погонин А.Е., Курочкин И.Ю., Абиева Ф.А., Малясова А.С.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: pogonin@isuct.ru*

С помощью квантово-химических расчетов изучено строение, колебательные спектры и электронные спектры поглощения следующих соединений: 4-[(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрила (далее – **1**), 4-[(4-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрила (далее – **2**), 4-[(2-гидрокси-1-нафтил) дiazенил] фталонитрила (далее – **3**), 4-[(4-гидрокси[1,1'-бифенил]-3-ил)дiazенил]фталонитрила (далее – **4**).

С целью проверки многоконфигурационного характера волновой функции была проведена визуализация распределения электронной плотности, полученной с помощью метода FOD, а также выполнены T1 и T2 диагностики на основе расчетов DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ. Сделан вывод о возможности корректного описания волновой функции исследуемых молекул с помощью DFT расчетов. Оптимизация геометрических параметров и расчёт частот колебаний в гармоническом приближении выполнены на уровне теории B3LYP/6-31++G\*\* и B3LYP-D3/pcseg-2. Для молекулы **1** рассмотрено 16 возможных структур, для **2** и **3** – по 32 структуры, для **4** – 64 структуры. Относительные энергии некоторых основных структур **1–4** определены с помощью локальной модификации метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T0).

Объекты исследования **1–4** характеризуются богатым конформерным и изомерным многообразием, обусловленными возможностью (а) различного расположения атомов водорода гидроксильной группы, определяемого соответствующим торсионным углом, (б) цисоидного/трансоидного расположения нитрильных групп по отношению к азогруппе, (в) цисоидного/трансоидного расположения гидроксильной группы по отношению к азогруппе, (г) таутомерии и (д) цис-транс-изомерии. Азо-формы являются энергетически более выгодными в случае соединений **1** и **4**, в которых субъединицами являются фенильные группы. Различие в устойчивости азо- и гидразонной (кето- и енольной) форм резко уменьшается в случае соединений **2** и **3**, содержащих нафтильный фрагмент: согласно DLPNO-CCSD(T0) расчетам энергетическая разница между соответствующими формами не превышает 4 кДж/моль. В молекулах **3** и **4**, в которых гидроксильные группы располагаются в орто-положении, найдены сильные внутримолекулярные водородные связи.

Интерпретированы ИК-спектры **1–4**. Описание колебательных мод **1–4** проведено на основе анализа распределения потенциальной энергии форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам. Для **2–4** анализ проводился как для азо-, так и для гидразонных форм.

Интерпретированы электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов **1–4**, для чего проведены TDDFT расчеты с использованием функционала CAM-B3LYP. ЭСП рассматриваемых веществ чувствительны к pH среды, так как возможно протекание депротонирования с образованием соответствующих анионных форм. В связи с этим проведены соответствующие расчеты для всех возможных форм анионов [**1**]<sup>-</sup>, [**2**]<sup>-</sup>, [**3**]<sup>-</sup>, [**4**]<sup>-</sup>.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00314.*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,10,15,20-(ТЕТРА-N,N,N-ТРИМЕТИЛ-4-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА С БИОАКТИВНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ И КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**Полетаева У.В.<sup>1,2</sup>, Куликова О.М.<sup>1</sup>, Шейнин В.Б.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: omk@isc-ras.ru

Тетрапиррольные макроциклы очень хорошо известны как фотосенсибилизаторы (ФС) первого и второго поколений и применяются в фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний и противомикробной терапии. ФС избирательно накапливается в раковых клетках/тканях, и после облучения специфическим источником света в опухолевой среде активируется ряд фотохимических реакций с образованием цитотоксического синглетного молекулярного кислорода и других активных форм кислорода (АФК), которые приводят к разрушению опухолевых клеток. Катионные производные порфиринов представляют особый интерес, поскольку могут эффективно связываться с биоактивными макромолекулами в организме человека, и обладают выраженным фотосенсибилизирующим и антимикробным действием при облучении светом. Исследование процессов взаимодействия катионных порфиринов с биоактивными макромолекулами (ДНК и сывороточный альбумин человека) в водных средах необходимо для разработки новых средств терапии и диагностики онкологических заболеваний, а также средств антимикробной фотодинамической терапии.

Проведенное исследование показало, что на процессы взаимодействия порфиринов с ДНК оказывает существенное влияние наличие иона металла в координационной полости макроцикла, а также наличие солевого фона и pH раствора. Было обнаружено увеличение интенсивности флуоресценции при образовании комплекса катионных порфиринов с ДНК и альбумином в среде физиологического и фосфатного буферного раствора, что может существенно повлиять на способность порфириновых фотосенсибилизаторов к генерации синглетного кислорода.

Было проведено исследование взаимодействия 5,10,15,20-(тетра-N,N,N-триметил-4-аминофенил)порфирина и его цинкового комплекса с водорастворимыми трехкомпонентными квантовыми точками типа AgInS с оболочкой ZnS, покрытыми органическим лигандом глутатионом (AIS/ZnS/GSH). Обнаружено, что образование комплекса порфирин/КТ приводит к полному тушению фотолюминесценции КТ. При взаимодействии конъюгата с раствором ДНК происходит полное восстановление флуоресценции фотосенсибилизатора. Таким образом, систему КТ/порфирин можно рассматривать в качестве безопасной системы доставки ФС в которой фотокаталитическая активность фотосенсибилизатора будет подавлена на время его доставки к очагу поражения с полным ее восстановлением при достижении пораженного участка при проникновении препарата в клетку. Изучение подобных систем направлено на создание тераностических препаратов, способных выступать одновременно в качестве средства направленной доставки лекарственного препарата, ранней диагностики и терапевтического агента.

# ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОТОПОРФИРИНА IX С ФРАГМЕНТАМИ ЭТАНОЛАМИНА И ЭТИЛЕНДИАМИНА

Рочева Т.К., Белых Д.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

email: tatyandrocheva@gmail.com

Наличие в молекулах протопорфирина IX и его аналогов различных реакционных центров (винильные, карбоксильные и сложноэфирные группы) открывает широкие перспективы для их модификации с использованием методов органической химии.

Гидроксильная и амино-группы, внедренные на периферию макроцикла, могут быть задействованы для дальнейшей его модификации. Кроме того, известно [1], что 2-оксиэтиламидный заместитель является фармакофором и обуславливает усиление противораковой активности соединений. Устойчивость амидной связи обеспечивает сохранение фрагментов этаноламина на периферии макроцикла в организме [2].

В настоящей работе, изучено взаимодействие этилендиамина и этаноламина с диметилловыми эфирами дейтеропорфирина IX (**1**), протопорфирина IX (**2**) и мезопорфирина IX (**3**) с целью получения соответствующих амидных производных. Амидирование сложноэфирных групп порфиринов **1–3** возможно при их кипячении с 1,2-диаминоэтаном и 2-аминоэтанолом в диоксане (схема 1).

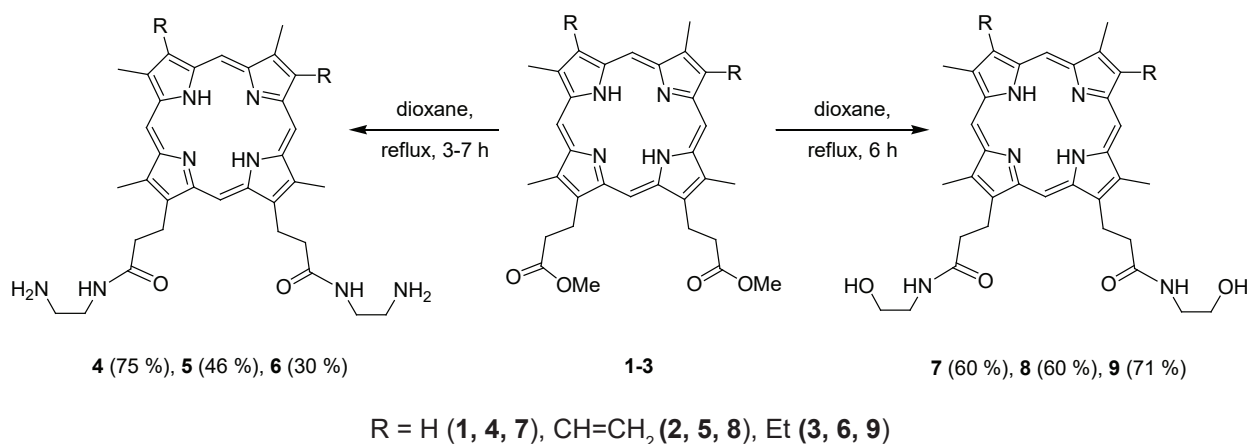


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 122040600073-3).

## Литература

- [1] D. Girard, G. Weagle, A. Gupta, G. Berube, C. Chapados. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 360.  
 [2] В.Г. Граник. *Основы медицинской химии*. Вузовская книга, Москва, **2013**, 384 с.

# СИНТЕЗ КОНЪЮГАТА И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТИОННОГО ПРОИЗВОДНОГО ХЛОРИНА $\epsilon_6$ С ДИОКСИДИНОМ

Худяева И.С.<sup>1</sup>, Белых Н.Д.<sup>2</sup>, Березин Д.Б.<sup>3</sup>, Кустов А.В.<sup>4</sup>, Белых Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина», Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>4</sup>ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук», Иваново, Россия

E-mail: belykh-dv@mail.ru

Одно из направлений совершенствования противоопухолевых фотосенсибилизаторов (ФС) заключается во внедрении на периферию макроцикла фрагментов биологически активных молекул, высвобождение которых в результате фоторазложения ФС или биodeградации может усилить противоопухолевое фотоиндуцированное воздействие. Известно, что антибиотик диоксидин оказывает противоопухолевое действие, это соединение может образоваться из конъюгата с хлорином  $\epsilon_6$ . Катионная группа на периферии макроцикла повышает общую гидрофильность хлорина и может способствовать большей биодоступности конъюгата с диоксидином. В настоящей работе синтезирован конъюгат катионного производного хлорина  $\epsilon_6$  с диоксидином исходя из феофорбида *a*. Показано, что одновременное внедрение катионной группы и фрагмента диоксидина (сопоставление соединений **4** и **7**) для всех исследованных линий клеток приводит к существенному снижению фотоиндуцированной токсичности (при переходе от соединения **7** к соединению **4** значения  $IC_{50(d)}$  повышаются в 6.7 раз для HT-29, 37.3 раза для A549 и 57.6 раз для HeLa).

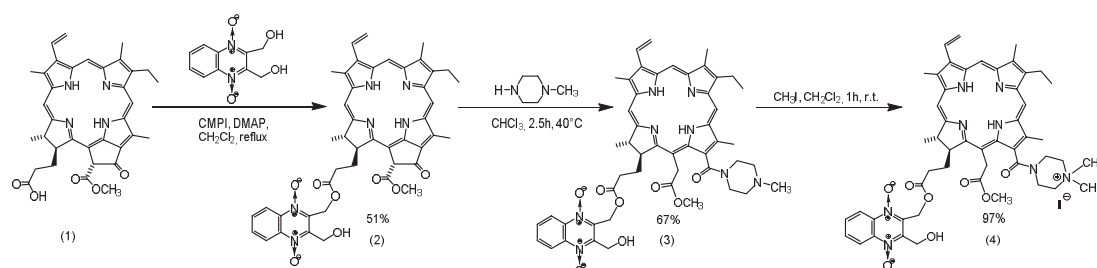


Схема 1

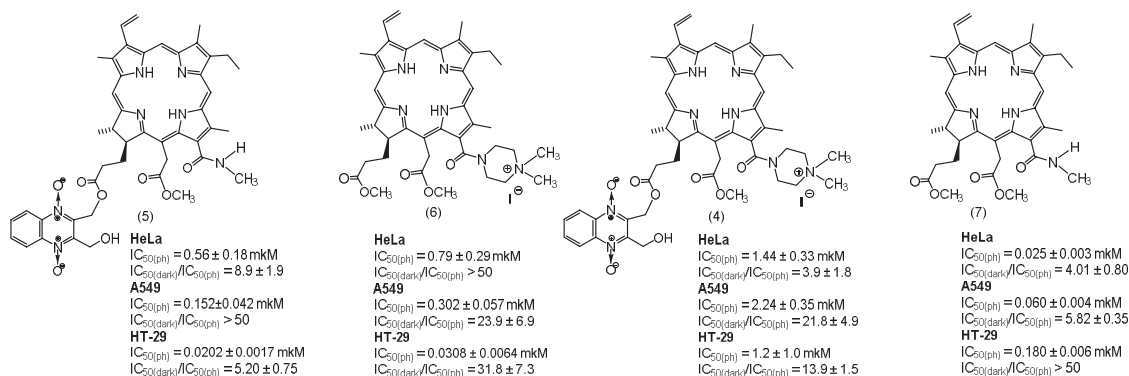


Рисунок 1

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

# КОНЪЮГАТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А С L-АРГИНИНОМ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Худяева И.С.<sup>1</sup>, Белых Н.Д.<sup>2</sup>, Пылина Я.И.<sup>3</sup>, Белых Е.С.<sup>3</sup>, Каримов Д.Р.<sup>4</sup>, Березин Д.Б.<sup>4</sup>,  
Белых Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина», Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>4</sup>Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: khudyaeva\_is@mail.ru

Опухолевые клетки имеют тенденцию неограниченно накапливать целый ряд веществ, необходимых для их быстрого роста, и, в частности, определенные сахара, азотсодержащие гетероциклы, а также ряд аминокислот. Эти вещества активно участвуют в метаболизме клеток, способствуя накоплению ФС вблизи митохондриальных мембран. В этой связи, ожидается, что конъюгирование производных хлорофилла *a* с фрагментами L-аминокислот позволит повысить тропность ФС к опухолевым клеткам. В настоящей работе исходя из метилфеофорбида **1** синтезированы конъюгаты пиррофеофорбида *a* и метиламида хлорина  $e_6$  с аргинином (соответственно **3** и **5**, схема). Изучение темновой и фотоиндуцированной цитотоксичности полученных конъюгатов показало, что внедрение фрагмента аргинина на периферию макроцикла 13-амидного производного хлорина  $e_6$  существенно снизило его собственную цитотоксичность по сравнению с большинством аналогов без аргинина. Фотоиндуцированная цитотоксичность при этом снизилась незначительно (схема 1).

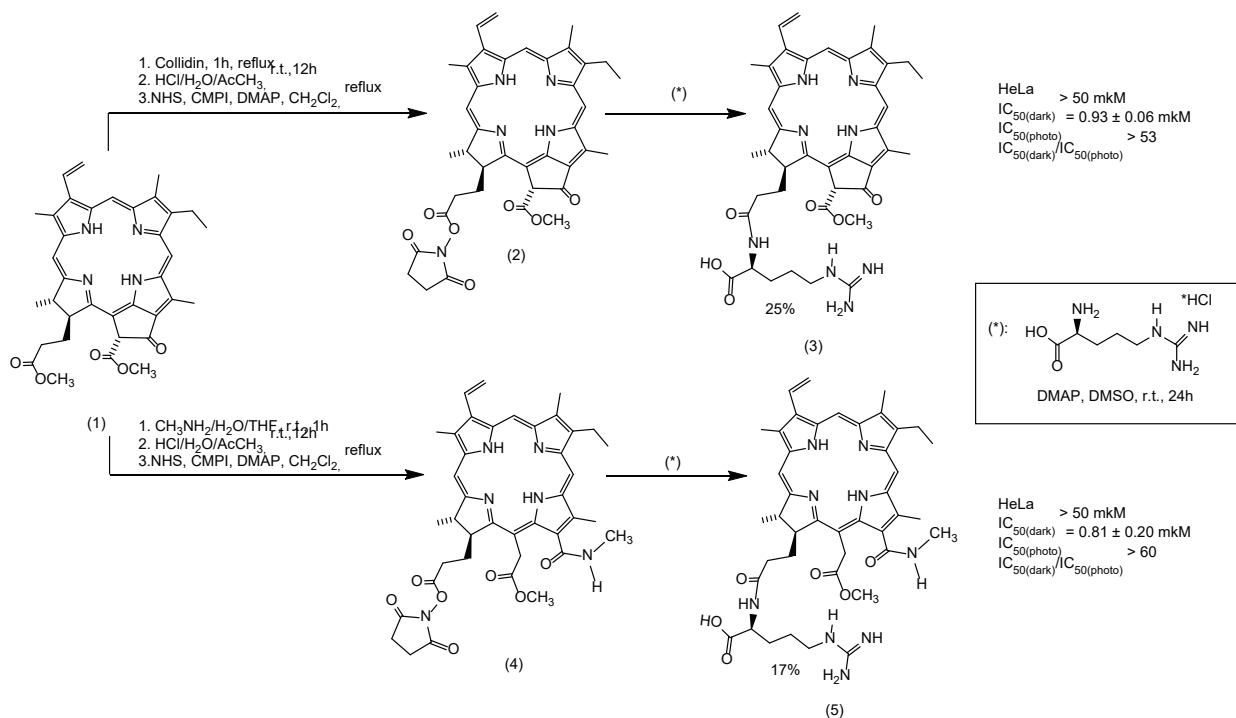


Схема 1

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 122040600073-3, № 122040600024-5) и РФФ (грант № 21-13-00398).



# ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

**Шилов И.В., Печникова Н.Л., Коробова В.Д., Агеева Т.А.**

*Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: schilovivan.2013@yandex.ru*

Ионные жидкости, представляющие собой органические соли, находят все большее применение в различных областях науки. Они могут быть использованы в качестве биологически активных соединений, стационарной фазы в газовой хроматографии, реакционной среды для синтеза органических соединений взамен традиционным растворителям [1–3]. ИЖ также можно использовать в качестве катализаторов различных химических процессов, в том числе в синтезе полимеров, что позволяет значительно сократить время реакции при достижении необходимой степени конверсии продуктов реакции [3].

В работе рассмотрен синтез водорастворимых порфиринсодержащих полимеров на основе акриламида и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфина как второго мономера. Реакцию радикальной полимеризации проводили в 1,4-диоксане и диметилсульфоксиде, используя динитрил азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора процесса и бис(трифторметилсульфони)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния в качестве катализатора. Применение последнего в синтезе порфиринсодержащих полимеров позволило сократить время реакции полимеризации в два раза. В диоксане степень конверсии достигала более 90 % за 2 часа, а в условиях микроволнового излучения (МВИ) за 15 мин. В диметилсульфоксиде реакция протекает за 5 часов при термическом нагревании и за 1,5 часа при МВИ. При проведении реакции в условиях МВИ без использования ИЖ в среде диметилсульфоксида в течение этого времени полимер не образуется совсем.

Обнаружено, что при проведении реакции радикальной полимеризации акриламида и 5,10,15,20-тетракис-(4'-аллилоксифенил)-порфина в среде диметилсульфоксида доля порфина, вошедшего в полимерную цепь, значительно больше, чем при проведении данной реакции в среде диоксана. Таким образом показано, что изменение растворителя, используемого в качестве основной реакционной среды процесса полимеризации, позволяет целенаправленно управлять количественным составом порфиринсодержащих полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания (проект № FZZW-2023-0009).*

## Литература

- [1] S. Yadav, K. Baweja, C. Kumar, A. Sarkar, R. Tomar. *Chemistry Africa*, **2024**.
- [2] M.V. Shashkova, V.N. Sidelnikova, V.N. Parmona. *Doklady Physical Chemistry*, **2023**, 508, Part 1, 1–16.
- [3] Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов. *Высокомолек. Соед. С*, **2001**, 43 (12), 2350–2368.

# FLUORESCENCE QUENCHING MECHANISM OF CHARGED CHLORIN PHOTSENSITIZERS IN MICELLAR AQUEOUS SOLUTIONS OF TWEEN 80

**Berezin D.B.<sup>1</sup>, Bondareva T.V.<sup>1</sup>, Skvortsov I.A.<sup>1</sup>, Batov D.V.<sup>2</sup>, Shukhto O.V.<sup>1</sup>, Kustov A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>2</sup>*United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation*

*E-mail: berezin@isuct.ru*

Photodynamic therapy (PDT) has been considered as a simple and reliable alternative method for treating cancer and localized antibiotic-resistant microbial infections [1, 2]. PDT is initiated under the action of visible light in the presence of molecular oxygen using the active substance – non-toxic dye called photosensitizer (PS). Modern pharmaceuticals including PSs are the subject of a number of requirements, one of which is the amphiphilic nature of the dye owing to the presence of hydrophilic groups in the molecule providing its solubility in water or aqueous solutions of the suitable carrier [3, 4].

One of the main disadvantages of macroheterocyclic PSs of the first and second generation is their tendency to form aggregates in aqueous solution at therapeutic concentration. The aggregation reduces significantly the bioavailability of PS and the efficacy of PDT method. Third-generation PSs, currently used in clinical practice, are combinations of a drug with various delivery vehicles, in particular, micellar, liposomal or polymer carriers, solubilizing PSs and solving the problem of their aggregation and low solubility in aqueous solutions.

In this work we studied quenching fluorescence mechanism of currently used and potential charged chlorin-type PSs in water and aqueous solutions of the passive carrier Tween 80 in the presence of potassium iodide using dynamic light scattering (DLS), absorption (UV-Vis), steady-state and time-resolved fluorescence (FI) spectroscopy methods.

UV-Vis and DLS methods let us to distinguish subnano- and nanoaggregated forms of PS in water, aqueous solutions of surfactant and quencher, and to determine the diameters of nanoparticles. The location of PS in the micelle of Tween was estimated by steady-state fluorescence quenching experiments in aqueous solutions using iodide (I<sup>-</sup>) as an external water-soluble quencher. The deviation of the Stern-Volmer dependence from linearity was attributed to the mixed mechanism of PS fluorescence quenching.

To distinguish between static and dynamic quenching the temperature and concentration dependences of the Stern-Volmer constant were studied, the time-resolved fluorescence spectroscopy was also applied. The quenching curve in all cases turned out to be biexponential and was characterized by the presence of two forms of PS in the solution as a result of dynamic and static fluorescence quenching. The fluorescence lifetime of the first one ( $\tau_1$ ) remains almost constant ( $1.72 \pm 0.17$  ns for monocationic chlorin) as KI concentration increases indicating the formation of a donor-acceptor complex PS/I<sup>-</sup> and static fluorescence quenching mechanism. In opposite, lifetime of another form ( $\tau_2$ ) is decreasing (from 4.1 to 3.3 ns) due to an effect of dynamic quenching of PS fluorescence. These data confirm the mixed mechanism of charged PSs fluorescence quenching.

*The work was supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project № FZZW-2023-0009.*

## References

- [1] A.V. Kustov, D.B. Berezin, V.P. Zorin, P.K. Morshnev et al. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 61.
- [2] A.V. Kustov, P.K. Morshnev, N.V. Kukushkina et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5294.
- [3] D.B. Berezin, T.N. Solodukhin, O.V. Shukhto, et al. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67*, 1273–1279.
- [4] D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krest'yaninov, O.V. Shukhto, et al. *J. Mol. Liq.* **2019**, *283*, 532–536.
- [5] O.V. Shukhto, I.S. Khudyaeva, D.V. Belykh, D.B. Berezin *ChemChemTech* **2021**, *64(11)*, 86–96.

# THERMAL STABILITY AND ACID-BASE PROPERTIES OF B-ALKYLSUBSTITUTED SAPPHYRIN DICATIONIC SALTS

**Berezin D.B.<sup>1</sup>, Likhonina A.E.<sup>2</sup>, Krest'yaninov M.A.<sup>2</sup>, Petrova D.V.<sup>3</sup>, Semeykin A.S.<sup>1</sup>, Mamardashvili N.Zh.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Tekhnology, Ivanovo, Russian Federation

<sup>2</sup>United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation

<sup>3</sup>Institute for Physics of Microstructures of Russian Academy of Science, Nizhny Novgorod, RF  
E-mail: berezin@isuct.ru

The significance of porphyrinoids as a perspective molecular sensors, promising near IR absorbing dyes for biomedical applications, active components for organic photovoltaics is hard to overestimate [1]. A special attention is attached to expanded macroheterocyclic porphyrin analogues with fairly distorted core, as this kind of structural modification leads to dramatic changes in coordination, photophysical, catalytic and other properties of these molecules.

Sapphyrins (H<sub>3</sub>Sap) are expanded pentapyrrolic porphyrinoids joining 22  $\pi$ -electrons within aromatic conjugation system. These heteroannulenes combine some better properties of porphyrins like high chemical stability, aromaticity and an ability for selective accumulation in tumour cells with a high intensity and large red shift of Q-bands in the UV-Vis spectra, ability for easy pyrrole ring inversion and anion binding properties, uncommon for tetrapyrrolic macroheterocycles (MHC) [2]. Due to expanded  $\pi$ -electron chromophore system, singlet oxygen production and essential photocytotoxicity H<sub>3</sub>Saps are attractive objects for biomedical applications including development of phototherapeutic and photodiagnostic agents.

Here we present our results on the stability  $\beta$ -alkylsubstituted sapphyrinic salts (H<sub>3</sub> $\beta$ -Me<sub>8</sub>R<sub>2</sub>Sap<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, R = Et, Bu) in solution and in the solid state. Generally, sapphyrins are synthesized as a dicationic salts where N-diprotonated macrocycle is stabilized by anions of acids. UV-Vis spectra of these compounds are varied essentially when placed into the solvent media with different acid-basic and donor-acceptor properties. The type of UV-Vis spectra stays entirely the same not only in proton donor solvents like TFA и HOAc, but in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и MeOH as well. In basic solvents like DEA, solutions of DBU or R<sub>4</sub>NOH spectra represent free H<sub>3</sub>Sap type, while in less basic polar DMF the mixture of protonated and non-protonated forms is detected. Gradual deprotonation of dication Me<sub>8</sub>R<sub>2</sub>Sap<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)<sub>2</sub> is observed under its back titration in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-DBU ( $K_{3,4}^{BH^{2+}} = 5.81$ ;  $n = 1.94$ ) with no NH-ionization of the ligand is appeared. Moderate degree of NH-bond reactivity [3,4] in H<sub>3</sub>Sap molecules (interaction energy of MHC NH-protons with DMF,  $E_{int}$ ) is confirmed by the results of quantum-chemical analysis (DFT, B3LYP, CC-pVDZ, NBO).

Thermal analysis of H<sub>5</sub>Me<sub>8</sub>R<sub>2</sub>Sap<sup>2+</sup>(Cl<sup>-</sup>)<sub>2</sub> samples isolated from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and DMF [5,6] demonstrates an essential difference. Water ( $\Delta H_{vap} = 24.9$  kJ/mol) and DMF ( $\Delta H_{vap} = 48.8$  kJ/mol) are evaporated from crystals in the first case and only water is appeared in the second one, while DMF neutralizes HCl and loses volatility. The destruction of macrocycle in inert atmosphere starts at  $t_{st} = 292$  °C.

*The work was supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project № FZZW-2023-0009.*

## References

- [1] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya, et al. *Macroheterocycles* **2020**, 14(4), 941–963.
- [2] J.L. Sessler, P.A. Gale, Ch. Won-Seob, *Anion receptor chemistry*. Royal Soc. Chem., **2006**.
- [3] D.B. Berezin, D.R. Karimov, *Macroheterocycles*. **2009**, 2(1), 42–51.
- [4] A.E. Likhonina, M.B. Berezin, M.A. Krestyaninov, et al. *Chem. Chem. Tech.* **2021**, 64(10), 29–39.
- [5] D.B. Berezin, D.R. Karimov, V.P. Barannikov, et al. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, 85(12), 2171–2176.
- [6] A.E. Likhonina, M.A. Krestyaninov, P.K. Morshnev, et al. *Russ. J. Phys. Chem.* **2020**, 94(1), 98–107.

# DYE INDOCYANINE GREEN NEW: PHOTOPHYSICAL PROPERTIES, AGGREGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS AND CARRIERS INTERACTIONS

**Berezin D.B.<sup>1</sup>, Palamar A.V.<sup>1</sup>, Gunin V.A.<sup>1</sup>, Morshnev P.K.<sup>2</sup>, Shukhto O.V.<sup>1</sup>, Kustov A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Tekhnology, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>2</sup>*United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation*

*E-mail: berezin@isuct.ru*

Non-macrocyclic dyes, such as indocyanine green (IG), are widely used as antimicrobial and diagnostic agents in medical practice. Dye new indocyanine green (IGN) is a promising photosensitizer (PS) exhibiting properties of fluorescent marker (photodiagnostics), photodynamic (photodynamic therapy, PDT) and photothermal agent (photothermal therapy, PTT) [1].

An important property of a drug for internal medical use is its bioavailability and, in particular, solubility in water, as well as a low tendency to form nano-sized aggregates in aqueous solutions. Therefore, here we studied the aggregation of modified indocyanine green (IGN) dye in aqueous solutions using absorption (UV-Vis), stationary and time-resolved fluorescence (FI) spectroscopy, as well as dynamic light scattering (DLS) technics.

UV-Vis spectra of IGN measured in organic media like alcohols, DMF or CHCl<sub>3</sub> demonstrate an intensive band in the “red” region (820–830 nm, lgε = 4.00–4.40). When IGN dissolved in water, this band dramatically loses in intensity (lgε = 3.50), undergoes to hypsochromic shift (25–35 nm), and a new band of H-aggregated form ( $\Delta\lambda \sim -150$  nm) of the dye is appeared. This conclusion is consistent with the strong fluorescence intensity decrease of IGN in aqueous solution. An addition of 1 wt% of the nonionic surfactant Tween 80 leads to the resumption of the spectra of the molecular form of IGN. The titration curve obtained in the EtOH-H<sub>2</sub>O system reveals the aggregation onset of the dye at 78 % of H<sub>2</sub>O content. This data is in agreement with the results of DLS measurements for aqueous solutions of IGN indicating nanoaggregates formation within the range of dye concentrations studied (10<sup>-6</sup>–10<sup>-3</sup> mol/l and their disappearance at 1 wt% Tween 80 addition (C<sub>IGN</sub> = 10<sup>-4</sup> mol/l; according to UV-Vis spectra the subnano-sized aggregates are still exist in the solution in this case [2]).

The mechanism and selectivity of PSs accumulation in a tumor cell and, as a result, efficacy of PDT is controlled by their ability to interact and to be transported by appropriate blood proteins [3,4]. In this regard, in our work the binding of IGN to human plasma proteins was studied. Found that the dye is transported by low- and high-density lipoproteins by 85 % and in a smaller extend by albumin, predicting high PS uptake by tumor cells.

*The work was supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project № FZZW-2023-0009.*

## References

- [1] N. Lange, W. Szlasa, J. Saczko, A. Chwiłkowska *Pharmaceutics*, **2021**, 13(6), 818.
- [2] O.V. Shukhto, I.S. Khudyaeva, D.V. Belykh, D.B. Berezin *ChemChemTech* **2021**, 64(11), 86–96.
- [3] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, N.S. Kuzmina et al. *Macroheterocycles* **2022**, 15(4), 207–304.
- [4] P.K. Morshnev, E.A. Drondel, A.V. Kustov et al. *J. Mol. Liq.* **2023**, 123116.

# INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER AND PHOTOPHYSICAL FEATURES OF CHLORIN-DIOXIDINE CONJUGATES

**Berezin D.B.<sup>1</sup>, Morshnev P.K.<sup>2</sup>, Venediktov E.A.<sup>2</sup>, Belykh D.V.<sup>3</sup>, Kustov A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>2</sup>*United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

E-mail: berezin@isuct.ru

Singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) generation is an extremely important result of the photodynamic therapy (PDT) procedure, especially, if the photosensitizer (PS) is located in non-polar environment. Every new potential PS have to be tested primarily for reactive oxygen species (ROS) production including <sup>1</sup>O<sub>2</sub> [1,2].

Our previous efforts were aimed on the determination of singlet oxygen quantum yield ( $\Phi_{\Delta}$ ) of the chlorin-type photosensitizers modified with different molecular fragments with solubilizing or medicinal effects [3,4] using the method of chemical traps.

It was found that  $\Phi_{\Delta}$  values measured in 1-OctOH are notably smaller for phorbine and chlorin molecules covalently bound to the fragment of antimicrobial drug “Dioxidine” compare to the unsubstituted macrocycles (0.39 and 0.42 instead of 0.46 and 0.52, respectively). These changes were attributed to the presumable intramolecular charge transfer (CT) from chlorin/phorbine as a donor to quinoxaline fragment of “Dioxidine” as an acceptor.

Our hypothesis was confirmed using steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy as well as quantum chemistry:

- by the fluorescence quantum yield ( $\phi_f$ ) measurements. Decrease of the  $\phi_f$  values, especially in more polar solvents: CCl<sub>4</sub> > 1-OctOH > EtOH) testifies in favor of intramolecular CT;
- using quantum-chemical calculations (Gaussian 09, DFT, B3LYP, cc-PvDZ, NBO-analysis). Shown that LUMO orbital of the optimized structure of “Chlorin/Dioxidine” diad is localized on dioxidine fragment and able to participate in electron transfers within conjugate;
- by fluorescence lifetime ( $\tau$ ) measurements in the alcohol media with a different polarity. Covalently bound conjugates demonstrate a notable decrease of the  $\tau$  values as compared to individual MHC which is about 1 ns in less polar 1-OctOH and exceeds 2 ns in polar EtOH. Mixture of chlorin and dioxidine themselves do not show lifetime decline even in a polar solvent and in a 10-fold excess of an acceptor.

*The work was supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project № FZZW-2023-0009.*

## References

- [1] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, N.S. Kuzmina et al. *Macroheterocycles* **2022**, 15(4), 207–304.
- [2] J.M. Dąbrowski *Adv. Inorg. Chem.* **2017**, 70, 343–394.
- [3] A.V. Kustov, Ph.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, M.A. Krestyaninov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, G.N. Kokurina, D.V. Belykh *Compt. Rend. Chim.* **2022**, 25, 97–102.
- [4] E.A. Venediktov, E.Yu. Tulikova, E.P. Rozhkova, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, D.B. Berezin *Macroheterocycles* **2017**, 10(3), 295–300.



# DERIVATIVES OF VITAMIN B<sub>12</sub> IN PROTEIN CARRIERS

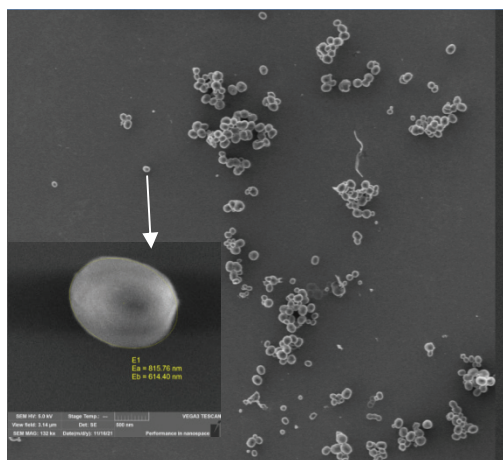
Bukreeva T.V.<sup>1</sup>, Pallaeva T.N.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Kurchatov Complex Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>3</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow*  
E-mail: maiorova.larissa@gmail.com

Vitamin B<sub>12</sub> is a necessary component for human metabolism involved in methylation of homocysteine and isomerization of methylmalonyl-CoA. It plays an important role in neurology by treating pain syndromes and regenerating the myelin sheath of nerve fibers. The development of new effective pharmaceuticals based on vitamin B<sub>12</sub>, including semi-synthetic derivatives, and the study of their pharmacological activities using nanoengineering carriers are promising directions of modern pharmacology and biomedicine. Previously, we successfully encapsulated vitamin B<sub>12</sub> in nanoengineered micron-sized polymer capsules. Within the capsules, the compound exists in the form of nanostructures analogues like formed by organic molecules at the air-water interface [1]. The purpose of this work was to study the possibility of fabrication of BSA submicron particles loaded with vitamin B<sub>12</sub> (in cyano and aqua-forms) and its nucleotide-free analogue (heptamethyl ester of aquacyanocobyrinic acid).



**Figure 1.** SEM images of BSA particles.  
Insert – BSA particle on the enlarged scale

First, stable BSA particles with average diameter of 955 nm were prepared. SEM images (Fig. 1) indicate that the particles have elongated shape and can be easily dispersed in aqueous solutions due to existence in a non-aggregated state. Next, vitamin B<sub>12</sub> (CNCbl), its aqua-form (H<sub>2</sub>OCbl), and its nucleotide-free analogue (ACCby) were adsorbed in BSA particles. Loading capacity of BSA particles, to be 0.026, 0.077 and 0.051 mg of complex per mg of BSA for CNCbl, H<sub>2</sub>OCbl and ACCby, respectively, and values of zeta potential for surface of particles before and after loading complexes were determined. BSA particles in water (pH 6) exhibit slightly negative potential –9 mV that agrees with the zeta potential of free BSA, which has negative charge at physiological conditions. Binding of vitamin B<sub>12</sub> affects the value of zeta potential, whereas the changes of zeta potential are more pronounced in the case of incorporation of its aqua-form (–24 mV) and nucleotide-free analogue (–17 mV). These results

indicate weak structural changes of BSA particles upon binding of cyano-form of vitamin B<sub>12</sub> and high structural changes for complexation with its aqua-form and ACCby. Note, that the derivative of B12 are not toxic and exhibits bioactivity [2].

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175-p), Ivanovo State University of Chemistry and Technology.*

## References

- [1] Maiorova L.A. et al *Colloids Surf. B* 2019, 182, 110366; *Biochem.* 2011, 8, 656; Erokhin V. *Appl Surf.Sc.* 2005 245, 369; Pisani M. et al. *MCLC*, 2017, 649, 2.
- [2] Gromova O.A. et al. *JPP* 2021, 25, 835; *BioNanoScience* 2022, 12, 74.



# CRYSTALLINE COMPLEXES BASED ON REDUCED COPPER (II) PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT DEGREE OF FLUORINATION

Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Romanenko N.R.<sup>1</sup>, Konarev D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

E-mail:maksimfaraonov@yandex.ru

Phthalocyanines (Pcs) are a family of macrocyclic compounds used as industrial dyes, currently investigated as materials for optical, electronic, and photoelectronic devices, catalysts, etc. Their properties can be effectively tuned by variations of the central atoms, axial ligands, and macrocycle substituents yielding macrocycles with potentially wide applications. Another strategy to tune the properties of Pcs is their oxidation or reduction forming species with an unpaired electron delocalized over the macrocycle. Acceptance of additional electrons by the macrocycles under reduction provides new properties since unpaired spin can participate in the magnetic coupling of spins or high conductivity. Metallomacrocycles with paramagnetic central metal atoms are of special interest since spin localized on metals can interact with electrons delocalized over the macrocycles.

We studied gradual one- and two-electron reductions of  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})$  ( $x=8, 16, 64$ ) (Figure 1) to form mono- and dianion species, respectively. A series of complexes based on paramagnetic  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  anions was obtained as crystals [1, 2].

We studied and compared the effect of reduction on molecular structure, optical and magnetic properties of the fluorinated copper(II) phthalocyanines including the partial or full fluorine substitution and the introduction of bulky extremely electron-withdrawing perfluoroisopropyl ( $\text{C}_3\text{F}_7$ ) groups. Reduction is mainly centered on the macrocycles yielding  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  species with two ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-}$ ) and one ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) paramagnetic centers, respectively. The structural, optical, and magnetic properties of the new materials reveal trends imparted by electrons addition and degree of fluorination in phthalocyanines.

Coupling between two spins in  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  decreases in the following row  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_8\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{16}\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{64}\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  when the number of fluorine atoms increases in the macrocycle. Monoanions  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  ( $x = 8, 16$ ) with fluorine atoms attached directly to the Pc core form mainly closely-packed  $\pi$ -stacks with strong magnetic coupling. The  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{64}\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$  anions are isolated due to the presence of bulky perfluoroisopropyl substituents on the periphery that completely suppress any intermolecular interactions. The  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  ( $x = 8, 16, 64$ ) dianions have diamagnetic and EPR silent tetraanion macrocycles and paramagnetic  $\text{Cu}^{\text{II}}$  atoms with  $S = 1/2$  spin state.

*The work was partially supported by the by the Russian State Task 124013100858-3.*

## References

- [1] Konarev D.V., Faraonov M.A., Batov M.S., Andronov M.G., Kuzmin A.V., Khasanov, S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. *Dalton. Trans.*, 2020, 48, 16821–16829.
- [2] Faraonov M.A., Yakushev I.A., Yudanov E.I., Pelmus M., Gorun S.M., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Inorg. Chem.*, 2023, 2023, 62, 29, 11390–11401.

# ZINC(II) COMPLEXES OF 4-CARBOXYPHENYL SUBSTITUTED PORPHYRAZINE AND ITS ESTER

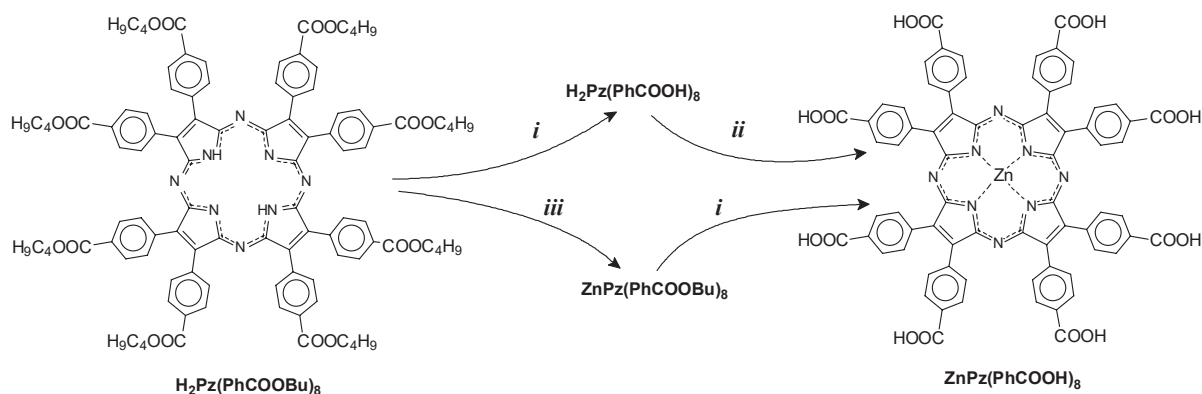
Ivanova S.S., Chernyshova D., Stuzhin P.A.

Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mail: svsviv@isuct.ru

Due to their unique spectral and photochemical properties phthalocyanine (Pc)-type dyes are actively studied as perspective materials for various fields. Their solubility in aqueous medium which is often desirable for catalytic or biomedical applications. Among the peripheral substituents used for design of anionic water-soluble phthalocyanines and their analogues the carboxylic groups are widely used. Carboxy substituted phthalocyanines are interesting as water-soluble photosensitizers and catalysts (*e.g.* [1]). Moreover COOH groups can form intermolecular hydrogen bonds and participate in complexation of metal ions, and, therefore, they are suitable for the construction of hydrogen-bonded and metal organic frameworks (HOF and MOFs) (*e.g.* [2]).

In the present work the porphyrazines bearing eight 4-carboxyphenyl and 4-butoxycarbonylphenyl groups ( $H_2Pz(PhCOOH)_8$  and  $H_2Pz(PhCOOBu)_8$ ), as well as their Zn(II) complexes were obtained (Scheme 1) and characterized by spectral methods. The conversion of carboxyl derivatives into their anionic forms  $H_2Pz(PhCOO^-)_8$  and  $ZnPz(PhCOO^-)_8$  in the presence of alkali leads to water-soluble species.  $ZnPz(PhCOOH)_8$  and  $ZnPz(PhCOOBu)_8$  possess the high ability to generate singlet oxygen in DMF solutions ( $\Phi_\Delta = 80\text{--}83\%$ ), while their metal free analogues are weak photosensitizers due to their aggregation tendency.



**Scheme 1.** Synthesis of Zn octa(4-carboxyphenyl)porphyrazine from octa(4-butoxycarbonylphenyl)porphyrazine by two routes: *i* – a) THF / NaOH saturated MeOH:H<sub>2</sub>O (5:1, v/v) solution, 40 °C, 1 h, b) H<sub>2</sub>O, HCl; *ii* – ZnAc<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2 eq.), DMF, reflux, 1 h; *iii* – ZnAc<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2 eq.), THF, reflux, 50 min.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 23-43-00136).

## References

- [1] Kuznetsova N.A., *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 1244–1251; b) Kaliya O.L., *et al.*, *Macroheterocycles* **2016**, *9*, 186–192; c) Kuznetsova N.A., *et al.*, *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 21–28.
- [2] a) Zhang Y., *et al.*, *Separations* **2023**, *10*, 196; b) Gorbunova Yu.G., *et al.*, *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91*(4), RCR5038; c) Han B., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7104–7113.

# FORMATION OF HYDROXYLATED BACTERIOCHLORIN AND CHLORIN DERIVATIVES AT INTERFACES

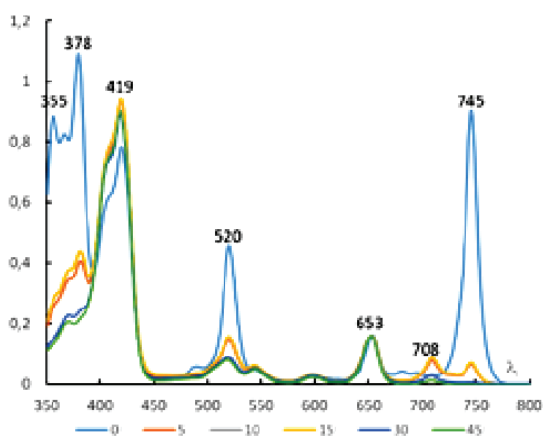
**Kishalova M.B.<sup>1</sup>, Lyubimtsev A.V.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow  
E-mails: mariashipalova@mail.ru, alexlyubimtsev@mail.ru*

Porphyrins and phthalocyanines are the most frequently used photosensitizers (PSs) in antibacterial photodynamic therapy (APDT). Nowadays cationic antimicrobial peptides are conjugated to porphyrins to improve their efficiency are studied. These conjugated porphyrins show a great cell inactivation during APDT. Recent studies strongly uphold the hypothesis that APDT can be a satisfactory alternative since there is a substantial difference in the mode of action of PSs than that of antibiotics. The formation of nanoparticles of biological and bioactive compounds is a non-trivial, but important task. Earlier we have demonstrated that from such PS as 5,10,15,20-tetra(pyridine-3-yl)porphine (T3PyP) it is possible to form nanostructures within layers on solid supports similar to other tetrapyrroles [1]. The purpose of the present work was to study promising PSs – reduced form of T3PyP, namely 5,10,15,20-tetra(pyridine-3-yl) bacteriochlorin (T3PyBCh) upon its contact with solid and liquid surfaces.

A mixture of T3PyBCh and 5,10,15,20-tetra(pyridin-3-yl)chlorine (T3PyCh) was studied in its contact with sorbents (silica gel and aluminum oxide) used in the purification of compounds. Solvent mixtures of T3PyBCh and T3PyCh in dichloromethane were intensively stirred with silica



**Fig. 1.** UV-Vis spectra of solutions (dichloromethane) of a mixture of T3PyCh and T3PyBCh at different contact times with silica gel.

gel or aluminum oxide for a given time, the components of the mixture were washed off with a solvent, and the solution was analyzed by UV-Vis spectroscopy. The procedure was repeated until there was almost no change in the spectra of solutions from two consecutive measurements. It was shown that when conducting an experiment with silica gel (Fig. 1), already after 5 hours of contact of the solution with the sorbent, a significant decrease in the concentration of bacteriochlorin in the mixture occurs. A threefold increase in contact with silica gel did not lead to noticeable changes in the absorption spectra. Only after 30 hours the complete disappearance of bacteriochlorin was observed. The final spectrum (45 h) almost completely replicates the spectrum of T3PyCh (Fig. 1).

It has been established that the formation of T3PyBCh nanostructures is possible in Langmuir-Schaefer films. Under certain conditions, processes similar to those fixed on silica gel – the formation of hydroxylated derivatives of bacteriochlorin and chlorin – occur at the surface of the water.

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175p), and Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZW-2023-0009, synthesis of the compounds).*

## References

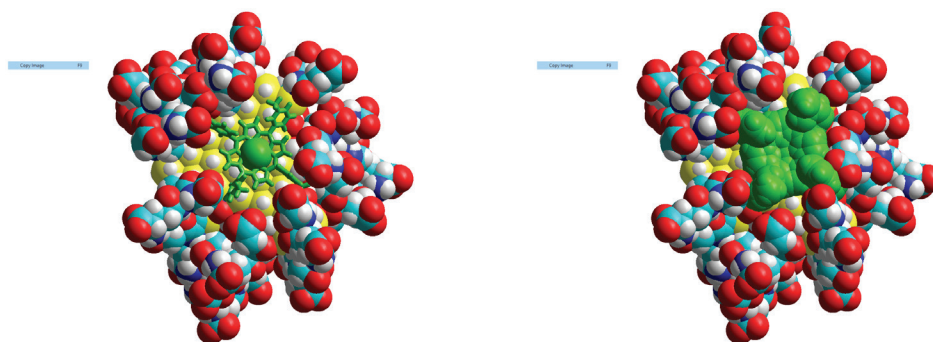
- [1] Koifman OI et al *MHC* 2022,15,207; Maiorova LA *Langmuir* 2023,39,324; *BioNanoScience* 2018,8,81; *MHC* 2014,7,267; Bukharin DB *MHC* 2022,15,166; Vu T. *MHC* 2018,11,286; Berezina NM *MHC* 2019,12,282.

# NANOCONJUGATES OF $Zn(X-MEPY^+)_4$ PS WITH $AgInS_2/ZnS/GS^{+/-}$ QDS<sup>578</sup> : SYNTHESIS, STRUCTURE, $^1O_2$ GENERATION

**Kulikova O.M., Sheinin V.B.**

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*E-mail: omk@isc-ras.ru*



According to the World Health Organization, an estimated 20 million new cancer cases were diagnosed worldwide in 2022 and over 35 million new cases are predicted in 2050, a 77 % increase from the 2022 figure. Photodynamic therapy has established itself as an effective cancer treatment, which compares favorably with other traditional non-invasive treatment methods, such as radiation therapy and chemotherapy, due to selective local exposure and the absence of severe complications. The modern personalized nanomedicine requires the design and synthesis of hybrid nanosystems for photodynamic theranostics which integrates the targeted drug delivery, diagnostic and therapeutic functions. The advanced version of such nanosystems are supramolecular nanoconjugates of porphyrin photosensitizers (PS) with colloidal semiconductor quantum dots (QD), functionalized with organic ligands, which can serve as a biomarkers and nanocarriers for targeted drug delivery. By means of ionic self-assembly 1:1 nanoconjugates of cationic photosensitizers  $ZnP(o\text{-MePy}^+)_4$ ,  $ZnP(m\text{-MePy}^+)_4$  and  $ZnP(p\text{-MePy}^+)_4$  with  $AgInS_2/ZnS/GS^{+/-}$  capped with ionized glutathione (QDs<sup>578</sup>) were obtained in aqueous medium at pH 7.5 and 25°C. The nanoconjugate components were selected by analyzing the overlap of donor fluorescence spectra and acceptor absorption spectra to provide the non-radiative energy transfer channel from QD<sup>578</sup> to PS. Using synchronous spectro-photo-fluorometric titration with continuous potentiometric pH control and time-resolved fluorescence spectroscopy the mechanism of ionic self-assembly, structure and spectral properties of QD<sup>578</sup>/PS nanoconjugates were studied. The expected FRET was confirmed by the complete fluorescence quenching of QDs<sup>578</sup> and the enhancement the fluorescence of PS as a part of the QD<sup>578</sup>/PS in the range from 635 nm to 660 nm, as well as an increase in singlet oxygen generation by QD<sup>578</sup>/PS. The spectral range of the photosensitizer excitation can be significantly expanded due to energy transfer from QD to PS. It was established, the ability of PS to generate reactive oxygen species is higher in the composition of the nanoconjugate as compared with free PS at equal concentrations, which in prospect will reduce both the dose of the photosensitizer and the irradiation time. The truth 3D models of colloidal nanoconjugates  $Ag_{25}In_{25}S_{50}/Zn_{111}S_{111}/(H)_{78}(OH)_{54}(GS^-)_{24}$  with Core/Shell nanocrystal size 2.73nm (2÷3nm for QD<sup>578</sup>) were constructed and studied using computer chemistry methods. It was found that QD<sup>578</sup> are high complementary to porphyrin PS. The distance between the ZnP platform of PS and the QD<sup>578</sup> facets is about 0.42 nm.

*This work was supported by RSF (Russian Science Foundation) according to the research project № 23-23-00491, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00491/>.*

# GENERATION OF SINGLET OXYGEN BY THE CHLORIN-TYPE PHOTSENSITIZERS IN AN AQUEOUS AND LIPID-LIKE ENVIRONMENT

**Kustov A.V.<sup>1</sup>, Morshnev P.K.<sup>1</sup>, Venediktov E.A.<sup>1</sup>, Kukushkina N.V.<sup>1</sup>, Belykh D.V.<sup>2</sup>, Berezin D.B.<sup>3</sup>**

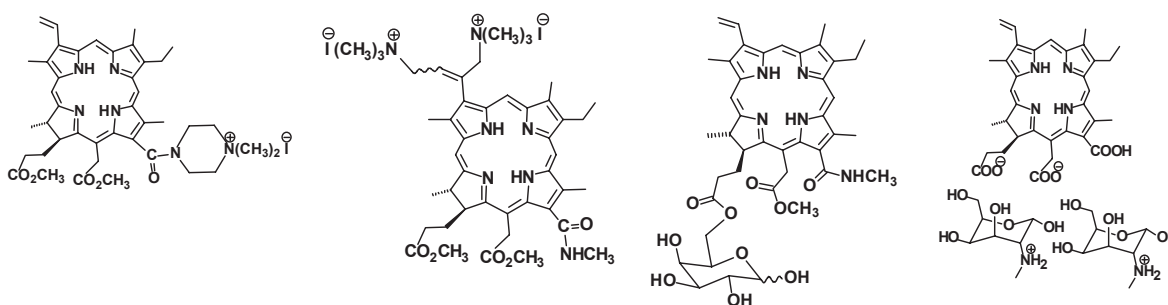
<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Akademicheskaya str, 1, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

<sup>3</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

*E-mail: kustov26@yandex.ru*

Photodynamic therapy (PDT) has proved to be an efficient and safe treatment for superficial malignancies of different etiology and localized antibiotic-resistant microbial infections [1]. The key PDT component is a light-sensitive molecule, *i.e.* photosensitizer (PS), which is able to be selectively accumulated in tumor tissue and upon appropriate irradiation to generate reactive oxygen species (ROS). These induce the appearance of damage molecular patterns inside tumor cells and/or tumor vasculature leading to cell death *via* apoptosis, necrosis or autophagy. The most important ROS is a singlet oxygen, its lifetime and quantum yield ( $\Phi_{\Delta}$ ) being one of the most important parameters influencing the efficacy of PDT. Both of them strongly depend on a PS structure and nearest neighbors. It is believed that in a lipid-like phase most of macrocyclic PSs generate singlet oxygen, while a polar environment decreases the  $\Phi_{\Delta}$  values and promotes the appearance of different radical forms.



Here, we consider the results of our studies addressed to the generation of singlet oxygen by the chlorin-type PSs (see several structure in Figure) both in a lipid-like and aqueous phase with direct fluorescence and indirect chemical techniques. As a result of these extensive studies we may state the following, *viz.* (a) in general, the  $\Phi_{\Delta}$  values are larger in an apolar environment, and the quantum yield can be strongly decreased *via* solute association and oxygen depletion; (b) the adding of passive carries and oxygen saturation lead to increase in the  $\Phi_{\Delta}$  values in water up to 0.5–0.6; (c) chemical functionalization of a PS molecule by charged groups containing iodide-ions leads to the increase in the rate of trap oxidation due to the formation of molecular iodine, the phenomenon being of particular importance for photodynamic inactivation of various pathogens; (d) generation of singlet oxygen is found to be almost fully suppressed in serum, especially, for PSs bound to an albumin fraction.

## References

- [1] A.V. Kustov, N.V. Kukushkina, N.L. Smirnova et al. Solvation, cancer cell photoinactivation and the interaction of chlorin photosensitizers with a potential passive carrier non-ionic surfactant Tween 80, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23, 5294.



# BORON (III) SUBPHTHALOCYANINES WITH CARBOXYLIC GROUPS IN THE AXIAL POSITION AND THEIR IMPREGNATION ON GRAPHITIC CARBON NITRIDE

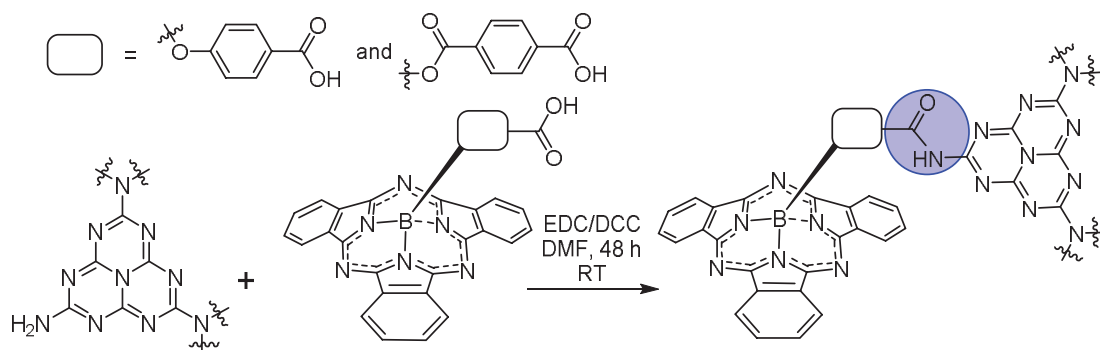
Lapshina D.A.<sup>1</sup>, Skvortsov I.A.<sup>1</sup>, Stuzhin P.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

Graphite-like carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) is a metal-free semiconductor material with a band gap of about 2.7–2.9 eV, absorbing in the range of 450–470 nm [1]. This material is of interest in photocatalysis applications, for example in the oxidation of aqueous pollutants. Photocatalytic activity can be tuned by introducing various dopants into the carbon nitride structure. Thus, phthalocyanines were used for the functionalization of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and were used in the effective photooxidation of a pollutant series [2,3]. Efficient energy transfer and enhanced absorption of light in the visible and red region in these systems are fundamental criteria.

It is noteworthy that the electrons and energy transfer can be obviously improved as channels formed through covalent band between photoactive component (for example, porphyrins or phthalocyanines) and semiconductor [4]. Subphthalocyanines can be used for this purpose, since they absorb in the visible region of the spectrum, have high quantum yields of singlet oxygen and materials based on them are effective photocatalysts [5].

In this work, we synthesized a new subphthalocyanine with an axial terephthalate group [sPcTA]. The structure and composition of the resulting macrocycle was confirmed by IR, NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$ ) spectroscopy and MALDI-TOF mass-spectrometry. Attempts to functionalize the material with subphthalocyanine and the photocatalytic properties of these hybrids will be discussed in detail.



The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project 23-73-01234).

## References

- [1] M. Arunachalapandi, S.M. Roopan. *High Energ. Chem.* 2022, 56, 2, P. 73.
- [2] W.Y. Lu, T.F. Xu, Y. Wang, H.G. Hu, N. Li, X.M. Jiang, W.X. Chen. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 180, 20–28.
- [3] S. T. Mkhondwane, S. Mgidlana, T. Nyokong. *J. Photochem. and Photob. A: Chem.* 2024, 447, 115245.
- [4] N. Zhang, L. Wang, H.M. Wang, R.H. Cao, J.F. Wang, F. Bai, H.Y. Fan. *Nano Lett.* 2018, 18, 560–566.
- [5] B. Wang, R. Q. Zhang, H. Y. Chen, Z. Li, E. Z. Liu, H. X. Ma, B. Zhou, H. Hao, L. Y. Jiao. *Chem. Eng. J.* 2023, 473, 145290.

# SYNTHESIS OF HYDROPHILIZED DIMERIC DERIVATIVES OF CHLORIN $e_6$ AND THEIR INTERACTION WITH LAYERED MAGNESIUM SILICATE

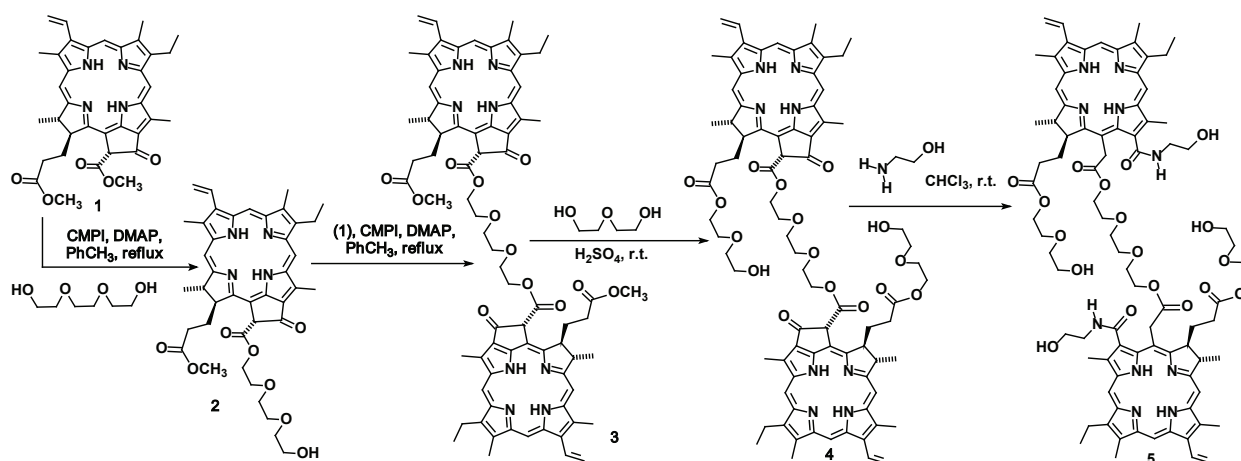
Loukhina I.V.<sup>1</sup>, Startseva O.M.<sup>2</sup>, Belykh D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, Komi Science Center, Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia

<sup>2</sup> Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin, Syktyvkar, Russia

E-mails: loukhina@yandex.ru; belykh-dv@mail.ru

Hybrid materials based on chlorophyll *a* derivatives and layered magnesium silicate is of a great interest for potential application in photocatalysis, sensors, and other fields [1]. We have previously shown that chlorins with two hydroxyl groups in the molecule can be immobilized onto layered magnesium silicate from a solution in hydrochloric acid without the use of organic solvents [2]. Dimeric chlorophyll *a* derivatives are poorly soluble in hydrochloric acid, however, if two hydroxyl groups per macrocycle are introduced, the solubility can be increased. In this work, we synthesized dimeric derivatives of chlorin  $e_6$ , each macrocycle of which contains two hydroxyl groups.



It was shown that dimeric chlorin **5** can be introduced into the reaction medium both in the form of ethanol and in the form of hydrochloric acid solution. In modified products, the initially equivalent macrocycles of dimer **5** become spectrally nonequivalent due to the microenvironment. The intracyclic nitrogen atoms of one of the macrocycles of dimer **5** are protonated due to interaction with proton-donor groups of magnesium silicate.

The work was carried out within the framework state assignments of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FUUUU-2022-0048) 2022/2024, No. of state registration of the research project 122040100040-0 and (FUUUU-2022-0049, 2022/2024, No. of state registration of project 122040600073-3.

The study was performed using the equipment of the Center for Shared Use of Scientific Equipment “Khimiya” of the Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

## References

- [1] Basova TV, et al. *J. Struct. Chem.* 2023, 64, 5, 766–852.
- [2] Loukhina IV, et al. Proceedings of the XV International Conference «Synthesis and application of porphyrins and their analogues» (ICPC-14). Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2022, 103P. (in Russian).

# REACTIONS OF MOLYBDENUM(V) PORPHYRINS WITH FULLERENE-CONTAINING BASES AND PROPERTIES OF THE FORMED DYADS

Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*E-mail: tnl@isc-ras.ru*

Modifications of photoactive systems have become possible in recent years thanks to the discovery of fullerenes, which are effective electron acceptors, as well as the synthesis of a large number of metalloporphyrins, which have intense absorption bands in the visible region of the spectrum and are good electron donors [1]. Most studies have been conducted on the zinc complexes. The asymmetrically filled outer shell of molybdenum(V) as part of its complexes with porphyrins, their hyper-type spectrum and paramagnetism promise good prospects for the use of molybdenum(V) porphyrins along with the complexes of other transition metals.

In order to create systems with the property of photoinduced electron transfer (PET), (hydroxy)(oxo)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)molybdenum(V), (oxo)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)(ethoxy)molybdenum(V) and N-methyl-2-(pyridin-4-yl)-3,4-fullero[60]pyrrolidine (PyC<sub>60</sub>) were synthesized in this work using the original and literature [2] procedure, respectively. The donor-acceptor dyads containing porphyrin complexes of oxomolybdenum(V), O=Mo(X)TPP, as electron-donating platforms were obtained by means of the PyC<sub>60</sub> axial coordination. The reactions of O=Mo(X)TPP with PyC<sub>60</sub> were studied in toluene at 298 K in a wide range of PyC<sub>60</sub> concentrations using spectral methods (UV-vis, IR, <sup>1</sup>H NMR, and mass spectrometry) and methods of chemical thermodynamics/kinetics. The similar reactions of O=Mo(X)TPP with unsubstituted Py were studied in parallel as modeling process. The stoichiometric mechanism and quantitative parameters of the reactions were determined.

Using the data on similar donor-acceptor systems based on porphyrin complexes with Co(II), Mn(III), Mo(V), Nb(V) [3–5], it was established that donor-acceptor systems O=Mo(X)TPP – PyC<sub>60</sub> can form the states with separated charges. To confirm the photoinduced electron transfer from O=Mo(X)TPP to the fullerene-containing axial ligand in the dyads, the uncoordinated O=Mo(OH)TPP complex were examined by the fluorescence and femtosecond pulsed laser spectroscopy methods.

*The authors express their gratitude to Prof., Doctor of Chemical Sciences for conducting studies of the differential absorption spectra of donor-acceptor systems. V.A. Nadtochenko, Ph.D. I.V. Shelaev, F.E. Gostev. The work was carried out using the equipment of the Federal Research Center for Chemical Physics named after N.N. Semenov Russian Academy of Sciences (Moscow) and the Center for the collective use of scientific equipment “Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research”.*

## References

- [1] K. Kurlkar, A. Anjali, S. Sonalin, P.M. Imran, S. Nagarajan. *ACS Applied Electronic Materials*. **2020**, 2, 3402–13408.
- [1] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano et al. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 5221.
- [3] E.N. Ovchenkova, N.G. Bichan, T.N. Lomova. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2022**, 96, 717–723. DOI: 10.1134/S0036024422040240.
- [4] E.V. Motorina, I. A. Klimova, N. G. Bichan, T. N. Lomova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2022**, 67, 1993–2002. DOI: 10.1134/S0036023622601088.
- [5] E. V. Motorina, T. N. Lomova, E. G. Mozzhukhina, M. S. Gruzdev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2019**, 64, 1538–1547. DOI: 10.1134/S0036023619120106.

# NANOSTRUCTURED MONOLAYERS AND LANGMUIR-SCHAEFER FILMS OF COBALT PHTHALOCYANINE

Maiorova L.A.<sup>a,b</sup>, Gromov A.N.<sup>b</sup>, Sorokin A.V.<sup>a</sup>

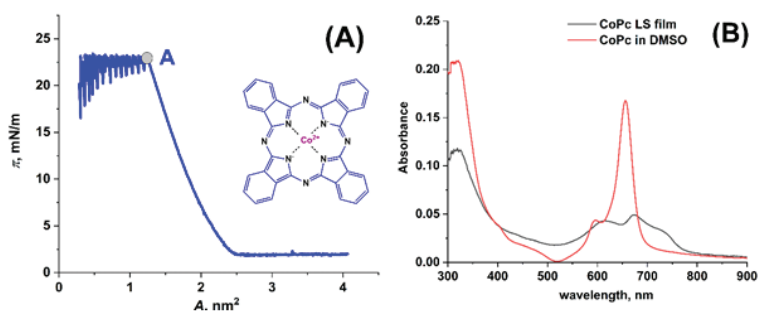
<sup>a</sup>*Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>b</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow*

E-mail: maiorova.larissa@gmail.com

Although the properties of unsubstituted metal tetrapyrroles in molecular solutions deserve extensive attention in numerous works, the physico-chemistry of their thin films remains poorly investigated. The formation of different kinds of supramolecular assembly from precursor compounds at the water surface has been reported. The purpose of this work was to study the possibility of fabrication of nanostructured layers of unsubstituted cobalt phthalocyanine (CoPc) at the air-water interface and in films on solid supports.

The layers were formed by applying CoPc solutions in THF ( $1.4 \cdot 10^{-5}$  M) over the surface of deionized water in the Langmuir trough (Biolin Scientific, KSV-NIMA) at  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  and subsequent compression at a rate  $3.8 \text{ \AA}^2$  per molecule per minute. The accuracy of the determination of the area per molecule is 2 %. The surface pressure was measured with an accuracy of  $0.02 \text{ mN m}^{-1}$ . CoPc solution was applied to the water surface until a pressure of  $2 \text{ mN/m}$  was reached, then the resulting floating layer was compressed to high pressure ( $23 \text{ mN/m}$ ) before transfer onto quartz (Fig. 1A).



**Figure 1.** (A) Compression isotherm of the layer formed at the air-water interface using solutions of CoPc in THF ( $1.4 \cdot 10^{-5}$  M). (B) UV-vis spectra of CoPc solution ( $1.3 \cdot 10^{-6}$  M) in DMSO and CoPc LS film (10 layers;  $23 \text{ mN/m}$  surface pressure)

Characteristics of their structure and properties were analyzed within the framework of the model of a nanostructured M-monolayer [1]. The state of the layer transferred to solid supports is edge-on monolayer (point A in Fig. 1A). The UV-vis spectrum of CoPc in Langmuir-Schafer (LS) film is considerably different from that of CoPc in its dissolved molecular state, i.e., the UV-vis spectrum of CoPc in LS film exhibits no intense Q-band, which can be attributed to aromatic complexation (so-called ‘stacking’) between CoPc units in the film. In UV-vis spectrum of CoPc LS film, Q-band is shifted from 657 to 672 nm as compared to CoPc solution, and new band at ca. 735 nm is emerged (Fig. 1B). Thus, in LS films, CoPc species are involved in strong intermolecular interactions, which result in formation of CoPc nanostructures and prominent changes in the ultraviolet-visible spectrum.

*The work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZW-2023-0009).*

## References

- [1] (a) Maiorova LA et al. *Langmuir* 2023, 39, 324; *BioNanoScience* 2018, 8, 81; *MHC* 2014, 7, 267; (b) Bukharin DB *MHC* 2022, 15, 166; (c) Vu T. *MHC* 2018, 11, 286; (d) Berezina NM et al. *MHC* 2019, 12, 282.

# THE STUDY OF AXIAL IMIDAZOLE BEARING LIGANDS EFFECTS ON THE PROPERTIES OF CHLORO(OCTAETHYLPORPHINATO)MANGANESE(III) IN THE GROUND AND EXCITED STATE

**Mozgova V.A.<sup>1</sup>, Elkhovikova A.A.<sup>2</sup>, Ovchenkova E.N.<sup>1</sup>, Bichan N.G.<sup>1</sup>, Shelaev I.V.<sup>3</sup>, Gostev F.E.<sup>3</sup>, Lomova T.N.<sup>1</sup>**

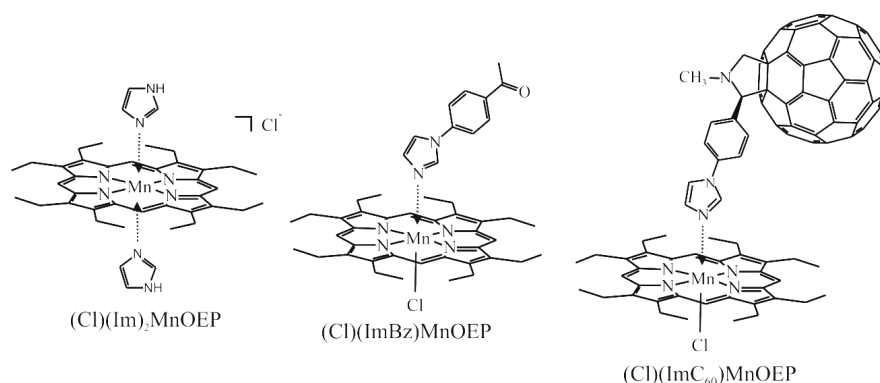
<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>3</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: mozgova.varvara@mail.ru*

The study of spectral and photophysical properties of metal porphyrins has always been an important topic in the chemistry of porphyrins. Manganese(III)porphyrins (MnPs) are the interesting objects of research, which find application in the photochemistry and simulated photosynthesis [1]. There is very little data on the photophysical properties of MnPs in the excited state in the literature [2]. Therefore, obtaining such new data can expand their application field and further highlight the promising perspectives of MnPs in photovoltaic devices.



**Figure.** The chemical structures of the complexes studied.

We represent in this work the self-assembly of the new systems based on chloro(octaethylporphinato)manganese(III) ((Cl)MnOEP) and imidazole (Im)/4-(1-H-imidazol-1-yl)benzaldehyde (ImBz)/1'-N-methyl-2'-(1H-imidazol-1-yl)-phenylpyrrolidino[3',4':1,2][60]-fullerene (ImC<sub>60</sub>) bonded through the metal-ligand axial coordination.

Using UV-vis spectroscopy and MALDI-TOF mass-spectrometry it was found that the self-assembly in toluene gives 1:2 and 1:1 complex in the case of Im and ImBz/ImC<sub>60</sub> (triad and dyad, respectively) (Fig.). The stability constant of (Cl)(Im)<sub>2</sub>MnOEP is the highest. The properties of the (Cl)MnOEP excited states as well as the influence of the axial imidazole bearing ligands on their lifetime was investigated by the femtosecond transient absorption spectroscopy.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (Project number no. 21-73-20090). We are grateful to the center of the scientific equipment collective use «The upper Volga region center of physico-chemical research» and N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences.*

## References

- [1] (a) Gkini K. et al. *ACS Applied Energy Materials* 2020, 3, 7353–7363; (b) Al-Muntaser A.A. et al. *J. Mater. Science: Materials in Electronics* 2018, 29, 10911–10920.
- [2] (a) Irvine M.P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, 226–232; (b) Wang L.-L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 20141–20148.

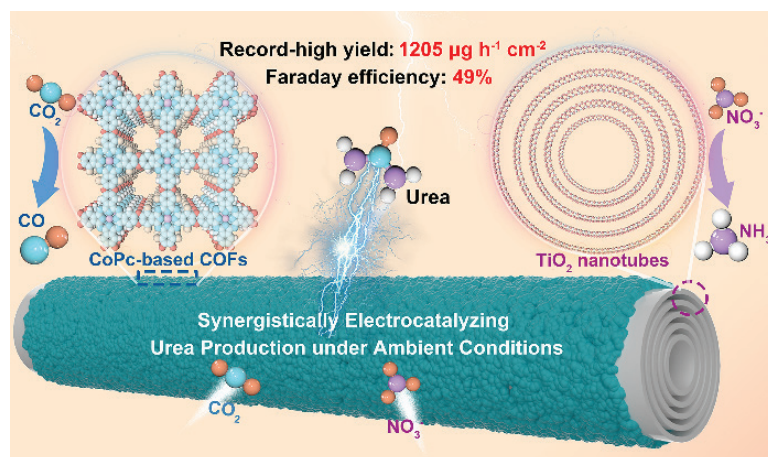


# METAL PHTHALOCYANINEFRAMEWORKS FOR SYNERGISTIC AND EFFICIENT ELECTROCATALYTIC-C-N COUPLING FOR UREA PRODUCTION

Ning Li, Kang Wang\*, and Jianzhuang Jiang\*

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

Electrocatalytic synthesis of urea from  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  under ambient conditions provides an appealing alternative to the traditional energy-intensive urea synthetic protocol. Herein, a phthalocyanine-based (Pc-based) covalent organic framework (COF), namely CoPc-COF, fabricated from the nucleophilic substitution reaction of hexadecafluorophthalocyaninato cobalt with octahydroxylphthalocyanine cobalt, in situ grew on the surface of multilayered  $\text{TiO}_2$  nanotubes (NTs), generating the CoPc-COF@ $\text{TiO}_2$  NTs composite. Powder X-ray diffraction analysis in combination with electron microscopy measurements discloses the uniform coating of crystalline CoPc-COF on the multilayered  $\text{TiO}_2$  NTs in CoPc-COF@ $\text{TiO}_2$  NTs. Remarkably, electrochemical tests reveal the superior electrocatalytic activity of CoPc-COF@ $\text{TiO}_2$  NTs towards urea production from  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  with a record-high yield of  $1205 \mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$  and an outstanding Faraday efficiency of 49 % at  $-0.6 \text{ V}$  versus reversible hydrogen electrode due to the significant synergistic catalysis effect. In situ attenuated total reflection infrared spectroscopic investigation and theoretical calculations unveil the efficient C-N coupling reaction between  $^*\text{CO}$  intermediate derived from  $\text{CO}_2$  on CoPc moieties and  $^*\text{NH}_2$  intermediate formed from  $\text{NO}_3^-$  on  $\text{TiO}_2$  NTs during the urea formation process over CoPc-COF@ $\text{TiO}_2$  NTs.

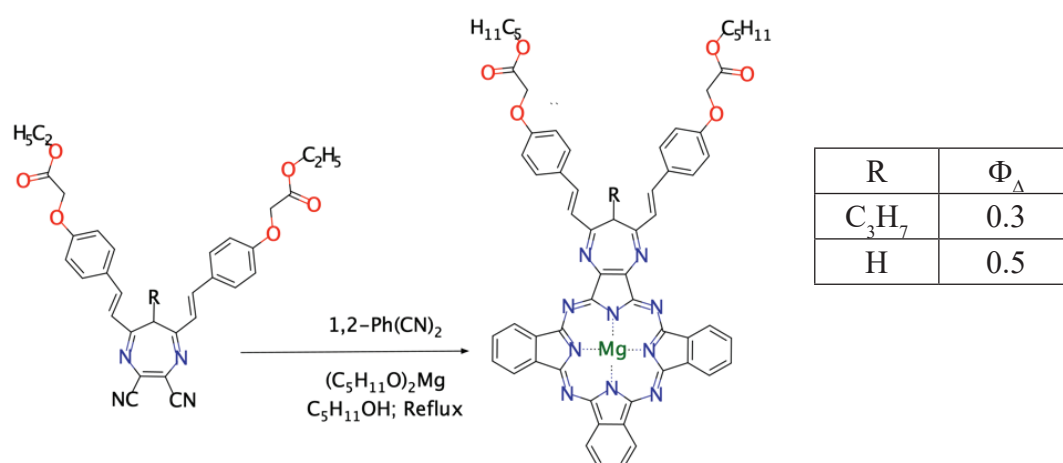


# DEVELOPMENT OF NEW PHOTOSENSITIZERS BASED ON 1,4-DIAZEPINOTRIBENZOPORPHYRAZINATES: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

**Pichuzkin E.S.<sup>1</sup>, Tarakanov P.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Physiologically Active Compounds, Chernogolovka, Russia*

*E-mails: egor.pl23@gmail.com; pavel369@inbox.ru*



Scheme 1

The aim of this study is to develop synthesis methods for photosensitizers for photodynamic therapy based on complexes of 1,4-diazepinotribenzoporphyrazine with various s- and d-block metal ions, containing hydrophilic substituents.

Low-symmetry A3B type porphyrazines are difficult to access due to their low yields (5–7%). Previously, it has been demonstrated that the introduction of a propyl group at the C6 position of the 1,4-diazepine heterocycle leads to a significant increase in yield (30%) of 1,4-diazepinotribenzoporphyrinate Mg(II) under Linstead's mixed macrocyclization conditions[1]. However, the introduction of the propyl group results in a substantial decrease in the quantum yield of singlet oxygen. Therefore, we optimized the synthesis method for propyl unsubstituted 1,4-diazepinotribenzoporphyrazine Mg(II) (Scheme 1), which allowed us to maintain high values of photochemical characteristics and obtain the target product with a yield of 15%.

The obtained compounds were characterized using ESI, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 1H-1H COSY, 1H-1H NOSTY, and 1H-<sup>13</sup>C HSQC NMR spectroscopy methods, as well as MALDI TOF mass spectrometry.

The resulting magnesium complex serves as the starting material for further demetallation to obtain the free base and for complexation with d-group metals.

## References

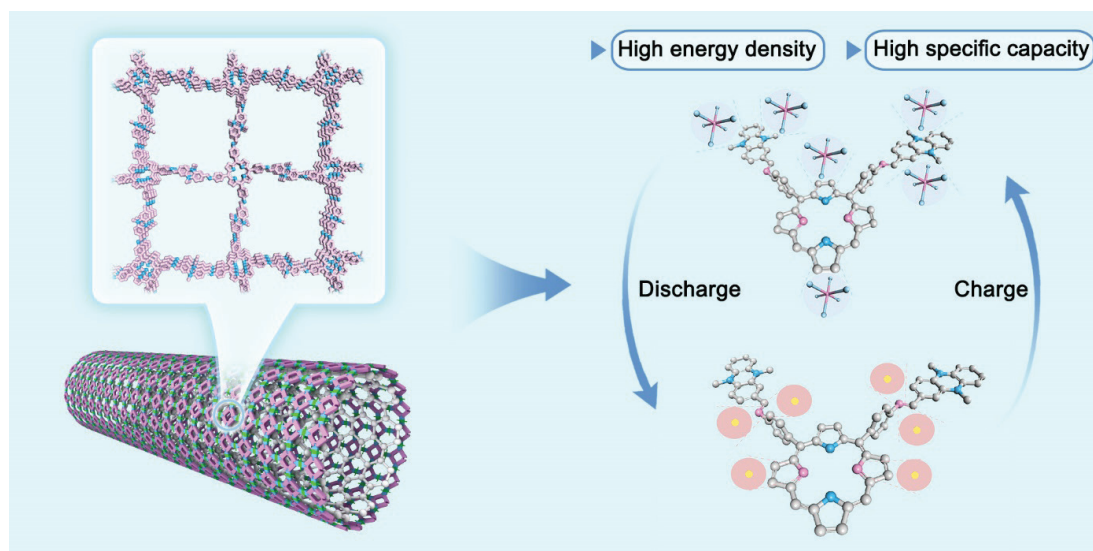
- [1] Tarakanov PA, Simakov AO, Tarakanova EN, et al. *Macroheterocycles*. 2018;11:312–315. doi:10.6060/mhc180484t.

# BIPOLAR-TYPE COVALENT ORGANIC FRAMEWORK ON CARBON NANOTUBES WITH ENHANCED DENSITY OF REDOX-ACTIVE SITES FOR HIGH-PERFORMANCE LITHIUM-ION BATTERIES

Qingmei Xu, Tingting Sun\*, and Jianzhuang Jiang\*

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

As a special class of crystalline porous polymers, covalent organic frameworks (COFs) containing electrochemical redox-active centers are attractive electrode materials for Li-ion batteries. However, designing and synthesizing COF-based electrodes materials with large loading density of redox-active groups, high redox potential, and increased conductivity to enhance the specific capacities and the energy densities is extremely challenging. Herein, a series of novel bipolar-type composite cathodes (denoted as TAPP-Pz-COF-XCNTs, where X = 10, 20, 30 and 40 wt.% of CNTs) were prepared by the *in situ* condensation of a new p-type phenazine (Pz)-based building block (5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazine-2,7-dicarbaldehyde, Pz) with a bipolar-type semiconductor (5,10,15,20-tetra(p-aminophenyl) porphyrin, TAPP) in the presence of carbon nanotubes to address these challenges. The TAPP-Pz-COF-40%CNTs possessing exceptional conductivity ( $7.48 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ ) and a mesoporous channel of 2.1 nm enables stable and rapid ion transport. This, in combination with the plentiful *P*-, *n*-, and bipolar-type redox active sites, endows TAPP-Pz-COF-40%CNTs cathode with a specific capacity of up to  $314 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $200 \text{ mA g}^{-1}$  and a recorded energy density of  $737.5 \text{ w h kg}^{-1}$ , which is the highest energy density among the thus far reported organic polymer and COF cathodes for Li-ion batteries, superior ion transport dynamics ( $10^{-12}$  to  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), and excellent long-term cycle stability (88 % after 10000 cycles at  $10000 \text{ mA g}^{-1}$ ). Using a series of *ex situ* characterizations and density functional theory (DFT) calculations, the reversible conversion of the bipolar-type redox-active centers of TAPP-Pz-COF-40%CNTs was revealed and an overall  $6 \text{ PF}_6^-/6 \text{ Li}^+$  redox mechanism per asymmetric unit was rationalized.



# SYNTHESIS AND PROPERTIES OF M-NITRIDO- AND M-CARBIDODIMER HETEROMETALLIC HOMO/HETEROLEPTIC MACROHETEROCYCLIC COMPLEXES

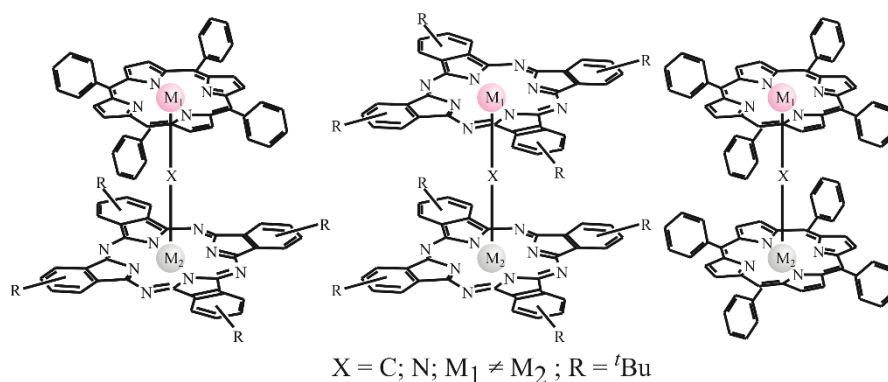
Sucharev V.S.<sup>1,2</sup>, Filatova E.S.<sup>2</sup>, Berdisheva V.D.<sup>2</sup>, Berdisheva E.D.<sup>2</sup>, Zdanovich S.A.<sup>1</sup>, Zaitseva S.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya St. 1, Ivanovo 153045 Russian Federation*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy Str. 7, Ivanovo 153000 Russian Federation*

*E-mail: svz@isc-ras.ru*

Cytochrome P450 is one of the most versatile enzymes in nature. It catalyzes a wide range of the important redox reactions, participates in biosynthesis, detoxification, drug metabolism, and activates the inert C–H bond under mild conditions. This multifunctionality makes it an object for biomimetic research to develop powerful catalysts with high efficiency. To date, a large number of synthetic porphyrin and phthalocyanine complexes are known to be the model of the active center of the enzyme. Such mimetics allow us to study the patterns of its reactivity and gain insight into the complex structural and electronic features of the prosthetic group. One of the approaches to develop oxidation catalysts is to use molecular platform based on  $\mu$ -nitride and  $\mu$ -carbide dimer complexes of transition metals with macroheterocyclic ligands, as simplified model of the active center of the enzyme. These compounds containing metals with high oxidation degree and at least two reaction centers, are easily oxidized up to one- and two-electron oxidized intermediates with different reactivity.



This work focuses on the synthesis and properties of N- or C-bridged dimer heteronuclear complexes bearing metalloporphyrin and metalphthalocyanine units. The compounds were identified and studied using UV, IR spectroscopy, mass spectrometry, and cyclic voltammogram techniques. The activation of <sup>t</sup>BuOOH by complexes under investigation resulting in intermediates capable of oxidizing peroxide and/or substrate under middle conditions was studied. Chemical and electrochemical oxidation of the initial compounds showed the easy access to highly oxidized species of different types. The catalytic activity of the dimer complexes in substrate oxidation was noted. The results of the work are of great interest to study the relationship between structure and property aiming at creating a molecular platform for a synthetic biocatalyst based on dimeric macrocycle compounds.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (Project number no. 23-23-00421).*

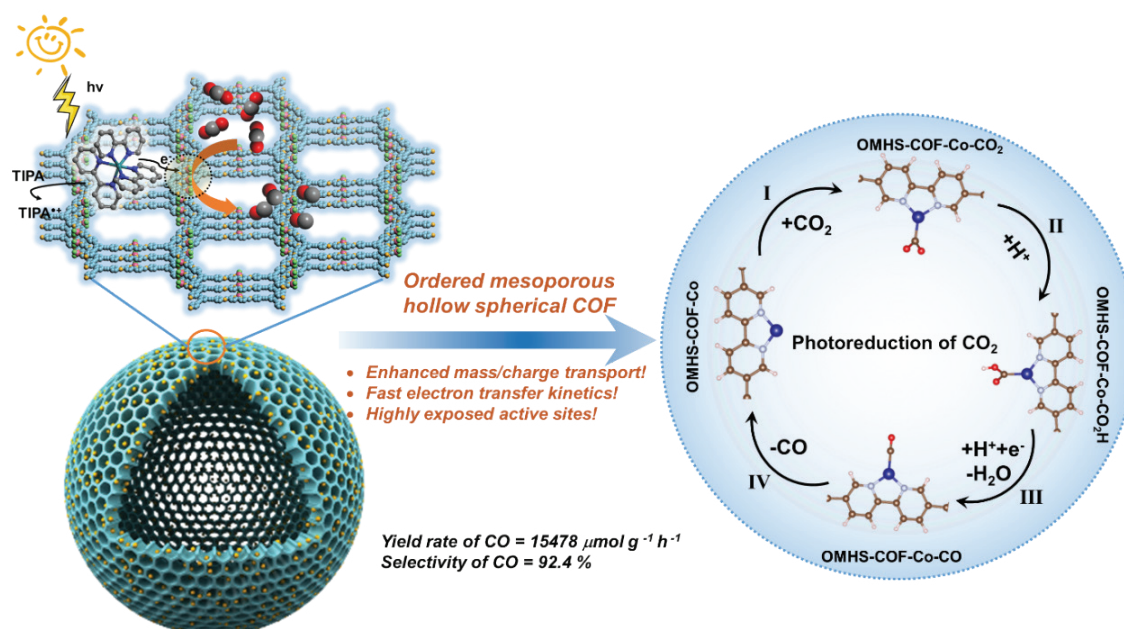


# NANOSTRUCTURALLY ENGINEERING COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR BOOSTING CO<sub>2</sub> PHOTOREDUCTION

**Tianyu Zheng, Tingting Sun, Jianzhuang Jiang**

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

Owing to their predesigned structures and tailor-made functions, covalent organic frameworks (COFs) have emerged as crucial photocatalysts for high-efficiency CO<sub>2</sub> photoreduction, which is regarded as an attractive strategy to acquire an energy sustainable environment. Herein, we develop a series of imine-linked COFs with advanced ordered mesoporous hollow spherical nanomorphology and ultra-large mesopores (4.6 nm in size), named OMHS-COF-M (M = H, Co, and Ni). The ordered mesoporous hollow spherical nanomorphology was revealed to be formed via an Ostwald ripening mechanism based on a one-step self-templated strategy. Encouraged by its unique structural features and outstanding photoelectrical property, the OMHS-COF-Co material is applied as the photocatalyst for CO<sub>2</sub>-to-CO reduction. Remarkably, it delivers an impressive CO production rate as high as 15874 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, a large selectivity of 92.4 %, and a preeminent cycling stability. From in/ex-situ experiments and density functional theory (DFT) calculations, the excellent CO<sub>2</sub> photoreduction performance is ascribed to the desirable cooperation of unique ordered mesoporous hollow spherical host and abundant isolated Co active sites, enhancing CO<sub>2</sub> activation and improving electron transfer kinetics as well as reducing the energy barriers for intermediates \*COOH generation and CO desorption. This work not only opens a strategy for rational designing high-performance COF-based catalysts with advanced nanomorphology and ultra-large mesochannels but also affords in-depth insights for revealing enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction process.



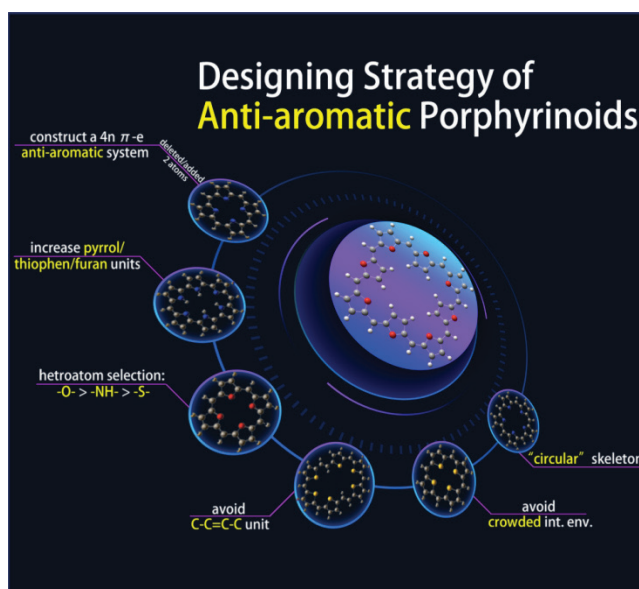


# GENERAL DESIGN STRATEGY OF ANTI-AROMATIC PORPHYRINOIDS

**Xiaoning Zhan, Dongdong Qi, Jianzhuang Jiang**

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

In this presentation, we have deeply analysed the evolutionary process of the anti-aromatic porphyrinoids generating the universal strategies for the future designing works.

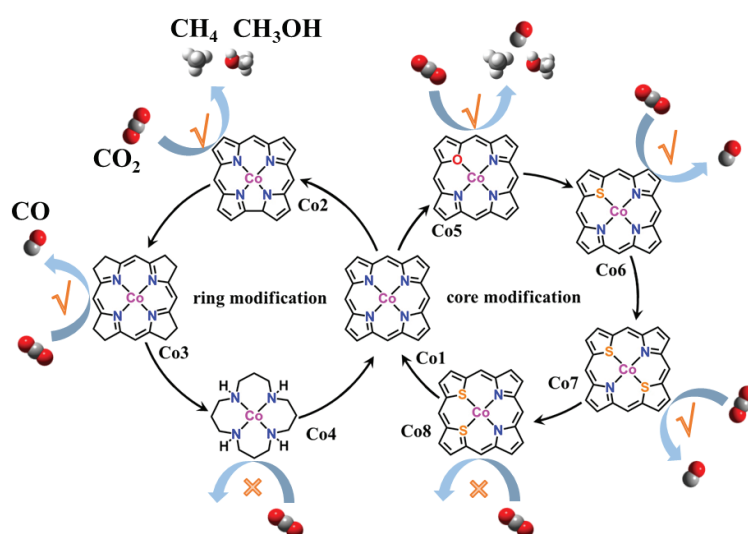


A systematic investigation to arrange the typical anti-aromatic porphyrinoids in sequence was performed. Based on density functional theory calculations, six rules are summarized to obtain the high-performance anti-aromatic porphyrinoids: (1) when two atoms are deleted/added on the  $18\pi$  electron current ring flowing pipe, we will immediately obtain a  $16\pi/20\pi$  electron anti-aromatic system; (2) it is a good idea to increase the number of pyrrole/thiophen/furan units on the  $\pi$ -electron current ring flowing pipe; (3) the heteroatom selecting order is  $-O-$  (optimal choice),  $-NH-$  (second choice), and  $-S-$  (last choice); (4) it is worth noting that the  $C-C=C-C$  unit is not beneficial for the anti-aromatic properties; (5) it is very significant to avoid the crowded environment in the core space of an anti-aromatic molecule. In this view,  $-O-$  is much better than  $-S-$  and  $-NH-$ ; (6) the “circular” skeleton is much better than an “ellipse-like”, “rectangular”, or “parallelogram-like” one.

# MOLECULAR MODIFICATION OF PLANAR FOUR-COORDINATED COBALT ACTIVE SITE FOR THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY

Xu Ding, Yucheng Jin, Hailong Wang, Dongdong Qi

*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China.*



Single atomic catalysts (SACs) with planar metal- $N_4$  sites are promising electrocatalysts for  $CO_2$  reduction reaction ( $CO_2RR$ ) in which the coordination environment plays a crucial role in intrinsic catalytic activity. Cobalt porphyrin is one of the most intensely studied model compound towards  $CO_2$  reduction photocatalysts and electrocatalysts because of the central metal located in a well-defined planar four-coordinated ( $Co-N_4$ ) environment. Appropriate structural adjustment of tetraaza-macrocyclic ligands has been demonstrated to improve their thermodynamic reactivity towards  $CO_2$  reduction. Herein, we theoretically reveal that such approach enables to tune the electronic structure around active-metallic sites due to the changed  $Co-N_4$  local structures with broken  $D_{4h}$  symmetry and different conjugated ligands from density functional theory (DFT) calculations upon a series of model compounds. They contain cobalt corrole (Co2), cobalt octahydroporphyrin (Co3), and cobalt 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane (Co4), referring to the cobalt porphyrin (Co1) as the benchmark. In addition, the replacement of N atom(s) in  $Co-N_4$  sites in Co1 using O and S heteroatoms to form cobalt 21-oxaporphyrin (Co5), cobalt 21,23-dioxaporphyrin (Co6), 21,22-dioxaporphyrin (Co7), cobalt 21-thiaporphyrin (Co8), cobalt 21,23-dithiaporphyrin (Co9), and cobalt 21,22-dithiaporphyrin (Co10) has been evaluated for the rational design and synthesis of high efficiency  $Co-N-C$  (cobalt-based) catalysts made up of single metallic atoms coordinated by nonmetallic ligands. In particular, Co3 and Co8 show the lower limiting potentials for CO product as  $-0.61$  and  $-0.58$  eV, respectively, compared with that of Co1. Co2 and Co5 have promising activity for the  $CH_3OH$  product with the limiting potentials of  $-1.30$  and  $-1.04$  eV and for  $CH_4$  product with the limiting potentials of  $-1.37$  and  $-1.04$  eV. This study not only provides a comprehensive view of Co-porphyrinoids for  $CO_2RR$  but also presents a theoretical screening path for designing and searching efficient molecular catalysts toward electrochemical reactions.

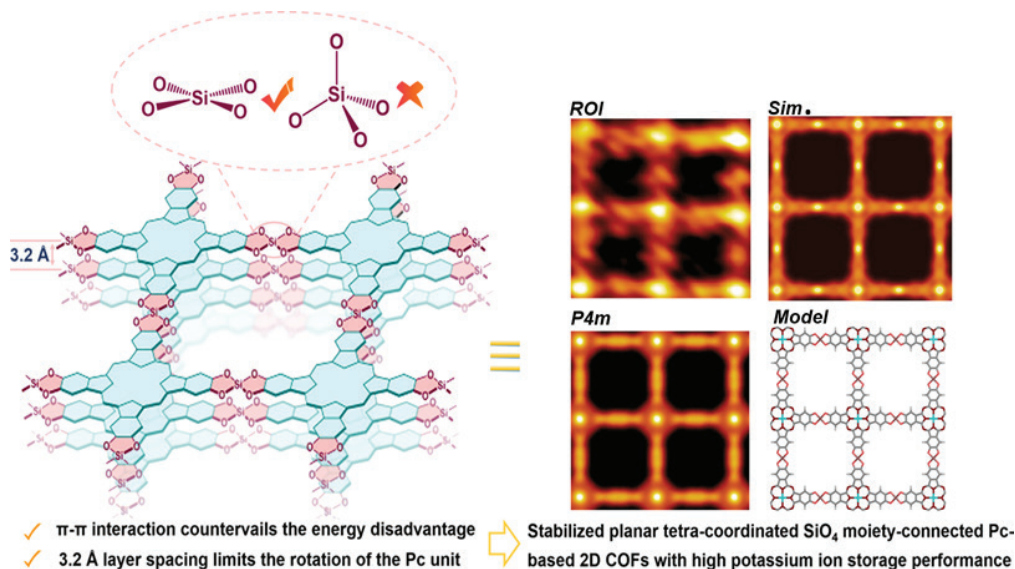
# UNPRECEDENTED PLANAR-SQUARE $\text{SiO}_4$ -MOIETY CONNECTED 2D COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR ANODIC POTASSIUM ION STORAGE

Zhixin Liu,<sup>1</sup> Wenbo Liu<sup>1</sup>, Yanbin Chen<sup>2</sup>, Xiya Yang<sup>1</sup>, Yikuan Liu<sup>2</sup>, Yucheng Jin<sup>1</sup>, Qingmei Xu<sup>1</sup>, Dongdong Qi<sup>1</sup>, Kang Wang<sup>1\*</sup>, Yihan Zhu<sup>2\*</sup>, and Jianzhuang Jiang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

<sup>2</sup>Center for Electron Microscopy, Institute for Frontier and Interdisciplinary Sciences, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Developing new linkages by means of new reversible bonds is essential towards expanding the scope of covalent organic frameworks (COFs), which has become one of the major research targets in this area. Herein, solvothermal reaction of octahydroxylphthalocyaninato metal complexes  $\text{MPc}(\text{OH})_8$  with  $\text{SiO}_2$  under the catalysis of methanolic lithium affords a series of two-dimension (2D) COFs, PT-Si-COF-M (M = Co, Ni, and Zn). The planar-square tetra-coordinated  $\text{SiO}_4$ -moiety connected 2D network nature of PT-Si-COFs has been demonstrated by powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy,  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance, and X-ray absorption fine structure spectroscopy. Theoretical calculations reveal that effective interlayer  $\pi$ - $\pi$  interaction countervails the energy disadvantage of the parallel arranged Pc macrocycles connected by unprecedented planar-square coordinated rather than well-known the well-known tetrahedrally coordinated  $\text{SiO}_4$  moiety. This, in combination with the tightly hindered rotation of Pc unit in bulky frameworks once formed due to the extremely narrow interlayer spacing of *ca.* 3.2 Å, allows the isolation of Pc-based 2D COFs. PT-Si-COF-M possess conjugated, N/O-rich, and ordered porous frameworks, endowing them remarkable anodic  $\text{K}^+$  storage performance with a high specific capacity (384–386 mA h  $\text{g}^{-1}$  at 40 mA  $\text{g}^{-1}$ ), outstanding rate performance, and excellent cycling stability.



---

**Стендовые  
доклады  
(заочное участие)**

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕФТЯНЫМИ ПОРФИРИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ

**Белов Д.А.**

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

E-mail: bda\_2001@mail.ru

Переходные металлы имеют широкое применение в катализе различных химических реакций, в том числе в процессах нефтепереработки. Одним из способов улучшения катализаторов на основе переходных металлов (ПМ) является создание комплексов с нефтяными порфириновыми (НП) лигандами. Нефтяные порфирины обладают уникальными свойствами – высокая термическая стабильность, электронодонорная способность и способности образовывать стабильные комплексы с ПМ.

К классическим способам получения НП на основе ПМ относят прямой синтез, сольватный синтез, иммобилизация НП на носителях, метод экстракции [1].

Перед получением комплексов НП с ПМ необходимо провести их деметаллизацию. Существует несколько методов деметаллизации НП, одним из наиболее распространенных является кислотная обработка [2].

В данной работе будут рассмотрены результаты УФ-видимых спектров деметаллизированных НП (ДНП), полученных при обработке различными кислотами. Анализ УФ-видимых спектров ДНП, полученных при обработке различными кислотами, позволил а) идентифицировать тип порфирина, спектры порфиринов с тетрапиррольной структурой имеют характерные полосы поглощения в области 400–500 нм, б) оценить степень деметаллизации, присутствие полосы поглощения в области 400–410 нм, в) положение и интенсивность этих полос.

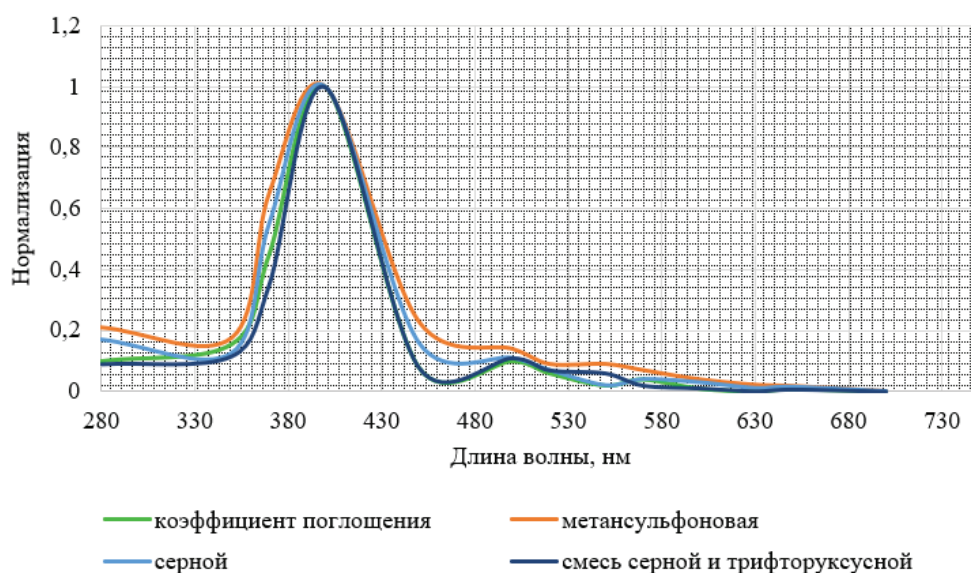


Рис. 1. УФ-видимые спектры нефтяных порфиринов

## Литература

- [1] N.A. Mironov, D.V. Milordov, G.R. Abilova. *Petroleum Chemistry*. 2019, 59, 1077–1091.  
 [2] Tazeev, D., Musin, L., Mironov, N., Milordov, D., Tazeeva, E., Yakubova, S., & Yakubov, M. *Catalysts* 2021, 11 (12), 1506.



# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОГИДРОКОРРИНОВ

Березина Н.М.<sup>1</sup>, Базанов М.И.<sup>1</sup>, Березина Г.Р.<sup>1</sup>, Любимова Т.В.<sup>1,2</sup>, Семейкин А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

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

E-mail: sky\_berezina@rambler.ru

Сложность и многообразие структур органических соединений определяет специфику поведения их в химических реакциях и физико-химических процессах в растворах и твердой фазе. Коррины – тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, производные порфирина. Макроцикл коррина является важнейшим компонентом структуры витамина В<sub>12</sub>, который участвует в различных биохимических процессах в организме. Литературные источники по исследованию этого класса соединений весьма ограничены. Коррины находят применение в медицинской химии.

В продолжение наших исследований электрохимических свойств ароматических  $\pi$ -сопряженных металлокомплексов порфиринов [1–2] и корролов [3] методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилбиладиена-*a,c* дигидробромида (**1**) и циклических  $\pi$ -сопряженных тетрадегидрокорринов – комплексов кобальта(II) и никеля(II), синтезированных по модифицированным методикам.

Методом изотермического насыщения определена равновесная растворимость ( $\Delta G=0$ ) соед. **1–3**, а также рассчитаны их термодинамические характеристики в хлороформе при 298–318 К.

Проанализированы различные аспекты влияния структуры металлокорролов и металлокорринов на устойчивость молекул в политермических условиях в инертной среде.

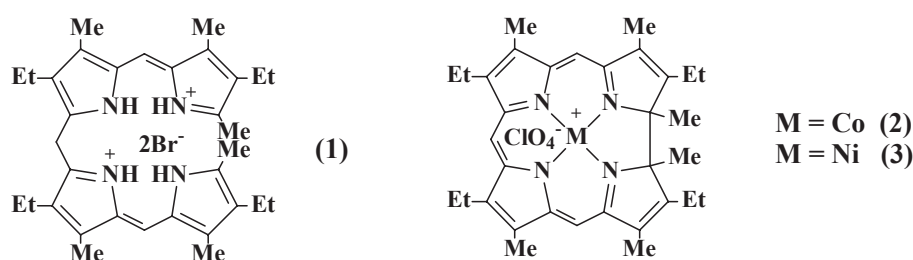


Рис. 1. Объекты исследования

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-20230009 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

## Литература

- [1] Березина НМ, Базанов МИ, Койфман ОИ. Пиридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 619–656.
- [2] Базанов МИ, Березина НМ, и др. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98–110.
- [3] Петрова ДВ, Семейкин АС, Березина НМ, Березин МБ, Базанов МИ. *Macroheterocycles* 2019, 12(2), 119–128.

# МЕДНЫЕ И ЦИНКОВЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ CO<sub>2</sub> К ЭПОКСИДАМ

**Ганина О.Г., Бондаренко Г.Н., Косов А.Д., Белецкая И.П.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: gognn@rambler.ru*

Фталоцианиновые комплексы – важный класс соединений, имеющий широкий спектр практического применения. [1] В последние десятилетия комплексы фталоцианинов с переходными и непереходными металлами активно изучаются как катализаторы различных реакций. [2]

Особый интерес среди них представляет циклоприсоединение диоксида углерода к молекуле оксирана. Получаемые при этом циклические карбонаты – продукты высокой значимости, используемые как апротонные растворители, электролиты в батареях, топливные присадки. [3] Среди фталоцианиновых катализаторов в карбоксилировании эпоксидов наиболее широкое применение нашли фталоцианиновые комплексы алюминия. [4–5].

В данной работе исследована каталитическая активность ряда цинковых и медных тетра-*трет*-бутил-, октафенил-, октабутил- и октахлор-замещенных фталоцианинов и октаазафталоцианинов в комбинации с нуклеофильной добавкой йодида тетрабутиламмония (ТВАИ) в карбоксилировании ряда монозамещенных эпоксидов. Соответствующие циклические карбонаты в оптимизированных условиях получены с выходами от 68 до 100 % и значениями TON от 450 до 830 (Схема 1).

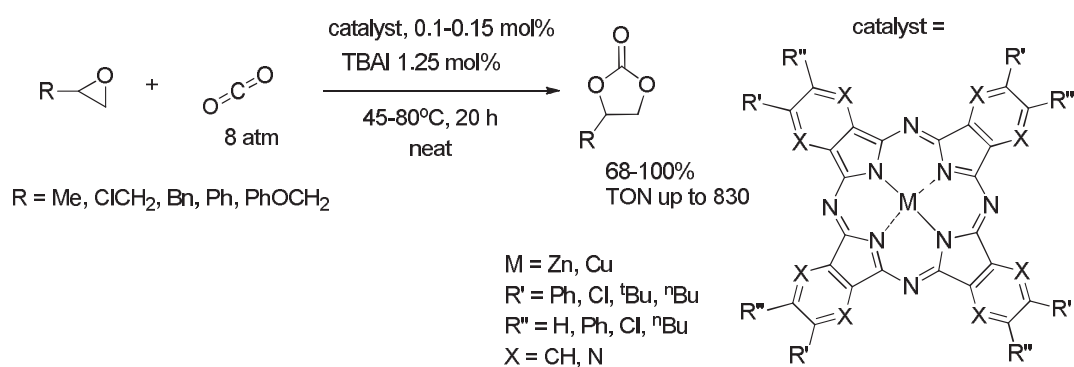


Схема 1

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-43-00069).*

## Литература

- [1] O.A. Hamad, R.O. Kareem, P.K. Omer. *J. Chem. Rev.*, **2024**, 6 (1), 39–75.
- [2] A.B. Sorokin. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (10), 8152–8191
- [3] C.Martin, G. Fiorani, A.W. Kleij. *ACS Catal.*, **2015**, 5 (2), 1353–1370.
- [4] K. Kasuga, T. Kato, N. Kabata, M. Handa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2885–2888.
- [5] R.T. Aroso, R.M.B. Carrilho, A.P. Felgueiras, A.C.S. Gonzalez, M.M. Pereira. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 950, 121979.

## АДРЕСНАЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ КЛЕТОК РАКА ЛЕГКОГО С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИНА Е6, МОДИФИЦИРОВАННОГО АПТАМЕРОМ LC17

**Замай Т.Н.<sup>1,3</sup>, Кастюк М.Р.<sup>2</sup>, Иванова Д.А.<sup>2</sup>, Белошедова У.В.<sup>1</sup>, Замай Г.С.<sup>1,3</sup>,  
Кошманова А.А.<sup>1</sup>, Томилин Ф.Н.<sup>3</sup>, Чулкова Т.Г.<sup>4</sup>, Якиманский А.В.<sup>4</sup>, Кичкайло А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tzamay@yandex.ru

В последние десятилетия идет активное изучение фотодинамической терапии (ФДТ) для лечения онкологических заболеваний. Потенциальная специфичность ФДТ в отношении опухоли достигается за счет накопления фотосенсибилизатора в области новообразования, но может быть увеличена за счет использования аптамеров или других опухолеспецифичных лигандов.

Целью исследования стало изучение хлорина Е6, модифицированного аптамером LC17 [1] для специфичной ФДТ клеток рака легкого.

Хлорин Е6 модифицировали праймером с аминогруппой с использованием тионила хлористого и безводного дихлорметана. Растворитель отгоняли в вакууме, после чего разводили в фосфатном буфере и добавляли аптамер, комплиментарный праймеру. В результате чего получался комплекс аптамера с хлорином Е6.

В качестве объекта для ФДТ использовали первичные культуры рака легкого и клеточные культуры фибробластов. Клетки культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе в 96-луночном планшете до получения монослоя. После добавления конъюгата планшет помещали в CO<sub>2</sub>-инкубатор на 24 часа, затем подвергали лазерному излучению при длине волны 660 нм в течение 10 мин.

Клетки окрашивали флуоресцентными зондами для оценки уровня каспазы и АФК, ядра клеток окрашивали DAPI. Далее оценивали доли мертвых и живых клеток до и после облучения. Результаты исследований показали, что доли живых фибробластов после воздействия хлорина е6, связанного с аптамером LC17 были около 100 %, тогда как клеток рака легкого – 0 %. Показателями клеточной смерти считались нарушение целостности клеточной мембраны, которое приводило к некрозу или апоптозу. Таким образом, применение агентов для адресной ФДТ является перспективным направлением для дальнейших исследований.

*Исследования на клеточных культурах проведены в рамках государственного задания Министерства Образования и Науки РФ FWES-2022-0005.*

### Литература

- [1] Крат А.В., Замай Т.Н., Замай Г.С., Коловская О.С., Григорьева В.Л., Кичкайло А.С., Зуков Р.А. Использование ДНК-аптамеров в оценке распространённости опухолевого процесса у больных раком легкого // Сибирское медицинское обозрение. 2016 №5 С.96–98.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА E6

**Зорина Т.Е.<sup>1</sup>, Ермилова Т.И.<sup>2</sup>, Коблов И.В.<sup>1</sup>, Кравченко И.Е.<sup>1</sup>, Шман Т.В.<sup>2</sup>, Кустов А.В.<sup>3</sup>,  
Березин Д.Б.<sup>4</sup>, Зорин В.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

E-mail: zorinate@mail.ru

<sup>2</sup>РНПЦ детской онкологии, гематологии и иммунологии, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук

<sup>4</sup>Ивановский государственный химико-технологический Университет, Иваново, Россия

Одним из основных направлений развития метода фотодинамической терапии (ФДТ) является поиск сенсibilизирующих агентов, способных селективно накапливаться в патологических клетках и тканях. Основной вклад в контроль распределения фотосенсibilизаторов (ФС) в организме вносят механизмы их транспорта и диффузии в органах и тканях. Установление взаимосвязи между характеристиками этих процессов и химической структурой ФС является базовой информацией в поисках оптимального препарата для конкретного клинического применения метода ФДТ.

В данной работе проведено сравнительное исследование равновесных и кинетических характеристик связывания ряда производных хлорина e<sub>6</sub> (Хл e<sub>6</sub>), синтезированных в Ивановском государственном химико-технологическом университете, с белками плазмы, форменными элементами крови, а также с опухолевыми клетками в культуре. С использованием методов флуоресцентного анализа, а также проточной цитофлуориметрии проведена оценка скорости диффузионного перемещения молекул данных соединений между различными биологическими структурами.

Структурные формулы исследуемых фотосенсibilизаторов				
Хл e <sub>6</sub>	N1	N2	N3	N4

Включение в молекулу Хл e<sub>6</sub> различных боковых заместителей сопровождается изменением относительного сродства молекул ФС к транспортным белкам сыворотки крови, а также к форменным элементам крови. Согласно данным цитофлуориметрии, для исследованных хлоринов значительно отличаются скорость и равновесный уровень накопления в форменных элементах крови, а также в опухолевых клетках K562 в культуре. Подтверждено наличие корреляции между внутриклеточным уровнем накопления ФС и эффективностью фотосенсibilизированного повреждения клеток. Особенностью сенсibilизации фотоповреждения клеток исследованными производными Хл e<sub>6</sub> является относительно высокий выход некротически поврежденных клеток.

Наиболее значительные отличия для исследованных ФС были установлены при сравнении скоростей их диффузионного перемещения между клетками. Для N2 и N4 скорость миграции между клетками в десятки раз превышает аналогичный параметр для остальных соединений, что может иметь решающую роль в контроле процессов их распределения и локализации в паренхиме опухолевой ткани.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Биотехнологии-2» (задание 1.29.2).

# СИНТЕЗ ФОТОРАСЩЕПЛЯЕМЫХ КОНЪЮГАТОВ НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА МЕЗО-МЕТИЛ-ВОДИРУ И РАЗЛИЧНЫХ ЦИТОСТАТИКОВ

**Кузьмина Н.С., Федотова Е.А., Грибова Г.П., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.**

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Один из основных недостатков противоопухолевой терапии – системная токсичность применяемых препаратов. Для решения указанной проблемы в данной работе предложен конъюгированный агент **1** на основе фотосенсибилизатора ВОДИРУ (4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена) и цитостатиков: производного дуокармицина (*seco*-СВІ **2**) и кабозантиниба **4**. Конъюгат **1** является пролекарственной формой указанных цитостатиков, в которой активные фрагменты соединены посредством лабильной карбонатной связи (рис. 1). Фотосенсибилизатор ВОДИРУ, содержащий в мезо-метильном положении уходящую группу, способен действием видимого света ее высвободить [1]. Таким образом, при облучении светом будет происходить разрушение карбонатной связи в **1** с высвобождением пролекарства *seco*-СВІ **2** (либо кабозантиниба **4**), который в условиях клеточной среды подвергается циклизации Винштейна с образованием активного алкилирующего агента **3**. В результате произойдет увеличение активности цитостатика примерно в 10000–100000 раз по сравнению с про-пролекарственной формой **1** [2]. Сочетание в составе фоторасщепляемого конъюгата **1** фотосенсибилизатора и цитостатика позволит реализовать одновременно и фотодинамическую терапию, и химиотерапию.

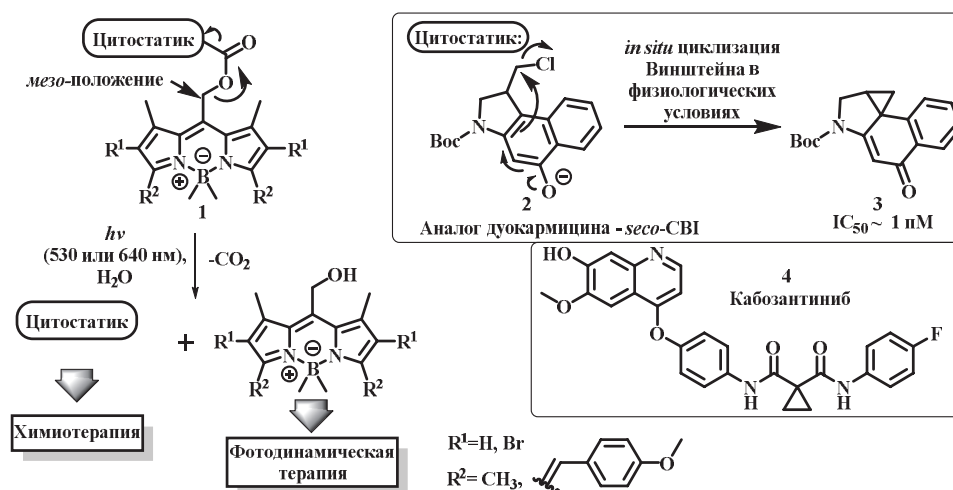


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №24-13-00179).

## Литература

- [1] T. Slanina, P. Shrestha, *Chem. Soc. J.* **2017**, 139, 15168–15175.  
 [2] D.L. Boger, *J. Am. Chem. Soc. J.* **1997**, 119, 4977 – 4986.



# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИПИРИДИЛПОРФИРИНА НА ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

**Likhonina A.E., Mamardashvili N.Z.**

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*E-mail: talanovaanastasiya@mail.ru*

Координационные полимеры на основе порфиринов представляют собой соединения, мономерные звенья которых через функциональные группы или координационный центр связаны между собой ионами металлов. Они широко используются в различных областях науки благодаря большой площади поверхности и настраиваемым размерам пор. Так, например, они могут быть использованы в качестве молекулярных контейнеров или резервуаров для хранения и доставки газов, а также в качестве флуоресцентных датчиков на изменение внешних факторов среды.

Ранее нами были получены пористые циклические 3D-олигомерные структуры на основе Sn(IV)-5,15-дифинил-10,20-ди(4-пиридил)порфирина (SnP), обладающие сенсорными свойствами по отношению к изменению температуры среды [1]. Поэтому, в рамках данной работы, нам было интересно проанализировать, какая структурная модификация вносит вклад в появление термосенсорных свойств. С этой целью нами были получены тетрамерные структуры линейного и циклического строения на основе 5,15-дифинил-10,20-ди(4-пиридил)порфирина ( $H_2P$ ) путем связывания пиридильных фрагментов солями Pd(II) и Pt(II), а также линейные олигомеры из триад на основе SnP с молекулами октопамина  $Sn(окт)_2P$ , связанных солями Ni(II).

Обычно, с ростом температуры наблюдается тушение флуоресцентных свойств, однако, для циклических Pd- и Pt- тетрамеров-SnP в области 25–110°C наблюдается значительный рост флуоресценции [1, 2]. Дальнейшая модификация полученных Pd- и Pt- олигомеров путем экстраординации Sn(IV) приводит к тушению квантового выхода, но росту времени жизни флуоресценции, при этом, температурная зависимость флуоресценции в интервале 25–110°C сохраняется [2]. Для Pd- и Pt- тетрамеров на основе  $H_2P$  подобной зависимости не наблюдалось, квантовый выход флуоресценции снижается с ростом температуры, однако, этот процесс значительно более медленный, чем для индивидуального  $H_2P$ . Поэтому, можно сделать вывод, что увеличение олигомерной цепи за счет связывания мономеров солями Pd(II) и Pt(II) не является решающим фактором к появлению термосенсорных свойств.

SnP и его модификация октопаминовыми молекулами приводит к увеличению флуоресценции порфирина, однако, сенсорных свойств на температуру не наблюдалось. Удлинение цепи олигомера, за счет связывания триад солями Cu(II) и Ni(II) приводит к тушению флуоресценции, но вместе с этим, линейный олигомер приобретает свойства молекулярного термометра, чья флуоресценция умеренно разгорается с ростом температуры. Поэтому, на наличие термосенсорных свойств в растворе у полученных олигомеров оказывает совокупность проделанных модификаций. Получение отдельно Pd- и Pt- тетрамеров- $H_2P$  и линейных Cu(II) и Ni(II)  $Sn(окт)_2P$ -олигомеров не приводит к такому сильному флуоресцентному отклику, как совокупность этих модификаций.

## Литература

- [1] A.E. Likhonina, G.M. Mamardashvili, I.A. Khodov, N.Z. Mamardashvili. *Polymers*. **2023**, 15, 1055.
- [2] A.E. Likhonina, G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2024**. 10.1134/S0036023624600138

# ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭКЗОЦИКЛА МЕТИФЕОФОРБИДА А И ФЕОФИТИНА А

**Осипова А.М., Белых Д.В.**

Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: [anna\\_m\\_osipova@mail.ru](mailto:anna_m_osipova@mail.ru)

Порфирины, полученные из природного сырья, находят широкое практическое применение в медицине, а также являются перспективной платформой для синтеза новых биологически активных соединений (антиоксидантов, фотосенсибилизаторов (ФС) медицинского назначения, диагностических препаратов для онкологии) [1]. В связи с этим поиск новых эффективных методов химической модификации природных порфиринов остается актуальной задачей. Активным реакционным центром метилфеофорбида *a* и его аналогов является экзоцикл, поскольку легко может подвергаться енолизации. Ранее нами было осуществлено гидроксиметилирование экзоцикла метилфеофорбида *a* при действии параформа в присутствии основания в двухфазной системе бензол-вода [2]. В настоящей работе изучены превращения метилфеофорбида *a* (**1**) и феофитина *a* (**2**) при действии параформа в присутствии основания в однофазной системе диоксан-вода. Нами было показано, что взаимодействие метилфеофорбида *a* (**1**) и феофитина *a* (**2**) с формальдегидом в присутствии карбоната натрия в смеси диоксан-вода при комнатной температуре позволяет получить соответствующие 13(2) гидроксиметилпроизводные (**3**, **4**) (схема 1) в виде смеси двух диастереомеров. Удобство использования диоксана в качестве растворителя в реакции заключается в том, что образующаяся смесь хлоридов может быть выделена в виде осадка при разбавлении реакционной смеси водой. Строение всех полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также масс-спектрометрии.

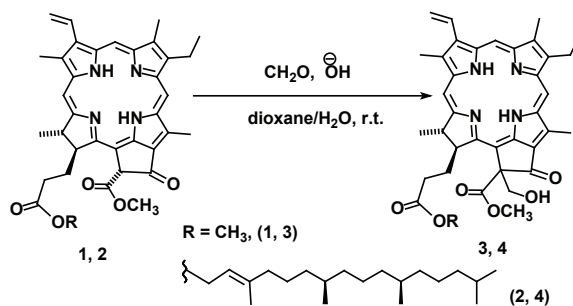


Схема 1

## Литература

- [1] D.V. Belykh. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol. 89, no. 12, p. 2604–2649.  
 [2] Dmitry V. Belykh, Ekaterina V. Ashikhmina. *Макрогетероциклы/Macroheterocycles*, 2014, 7(1), 88–90

## НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Петухова Е.А., Данилова Е.А.**

*НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: ek.petukhova@mail.ru*

Макрогетероциклические соединения (Мс) обладают уникальными свойствами, благодаря чему находят широкое применение в качестве высокоэффективных красителей, катализаторов. Кроме того, Мс потенциально могут использоваться для лечения и диагностики онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии, а также в качестве анионных рецепторов. Наличие различных свойств, проявляемых Мс, напрямую зависит от молекулярной структуры, которая определяется выбором природы исходных соединений и условий синтеза. Наибольший интерес представляют азолсодержащие Мс, в макросистему которых входят 1,2,4-триазольные, 1,2,4- и 1,3,4-тиадиазольные фрагменты, прекурсорами которых являются 3,5-диамино-1*H*-1,2,4-триазол, 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол и 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол, на основе которых созданы многие эффективные лекарственные препараты широкого спектра действия. Вторым важным свойством является возможность алкилирования перечисленных диаминоазолов по циклическому атому азота.

Известно, что производные бис-β-хлорэтиламина – первые цитостатические противоопухолевые химиотерапевтические лекарственные препараты, которые подавляют рост опухоли по механизму алкилирования нуклеофильных центров биомолекулы.

Целью данной работы является оптимизация методики синтеза соединений 1–5. В качестве модельного соединения был использован 3-амино-1,2,4-триазол. Для формирования 2-хлорэтильной группировки алкилирование вышеперечисленных диаминоазолов проводили с использованием этиленхлоргидрина и дихлорэтана.

Нами были апробированы методики *N*-алкилирования с применением различных катализаторов и в их отсутствие.

Строение полученных соединений установлено на основании данных масс-спектрометрии, хромато-масс спектрометрии, электронной, ИК, ЯМР – спектроскопии и РСА.

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ Cu(II)- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

**Чиждова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*E-mail: nvc@isc-ras.ru*

Многообразие структур комплексов порфиринов с различными металлами открывает широкие возможности для их применения в различных областях науки и техники. Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в катализе и биомедицине. Получены радиосенсибилизаторы на основе комплексов меди с тетрафенилпорфиринами. Известны красители на основе комплексов меди с фталоцианинами и порфиринами.

С целью разработки эффективных методов синтеза пергалогенированных комплексов меди(II) осуществлено исчерпывающее галогенирование  $\beta$ -положений Cu(II)-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**1**) с помощью N-бромсукцинимиды (NBS) и N-хлорсукцинимиды (NCS) в диметилформамиде (ДМФА). Показано, что при мольном соотношении комплекса **1** к NBS равном 1:40 в растворе ДМФА в течение 2 сут. при комнатной температуре образуется Cu(II)- $\beta$ -октабром-(2,6-дифторфенил)порфирин (**2**). Хлорирование соединения **1** NCS (мольное соотношение 1:90, 2 сут.) в ДМФА приводило к образованию Cu(II)- $\beta$ -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**3**). При взаимодействии Cu(II)-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**4**) с большим избытком NCS в ДМФА в течение 4 сут. получен Cu(II)- $\beta$ -октахлор-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (**5**). Вероятно, из-за стерических затруднений бромирование комплекса **4** с помощью NBS в ДМФА в течение 5 сут. приводило к образованию смеси ди- и три-бромзамещенных комплексов меди.

Сравнение полученных данных по бромированию дифторзамещенного комплекса меди в ДМФА с результатами, полученными ранее для Zn(II) и Ni(II)-тетрафенилпорфиринов [1] показало, что легче всего образуются пергалогенированные Ni(II)-порфирины (примерно ~ в 2 раза быстрее, чем Zn(II)-комплексы и ~ в 15 раз быстрее, чем комплексы меди.

Напротив, при взаимодействии  $\beta$ -октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**6**),  $\beta$ -октахлор-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**7**) и  $\beta$ -октахлор-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**8**) с солями меди в ДМФА легко образуются соответствующие Cu(II)-порфирины. Причем, реакции координации исследуемых соединений с ацетатом меди в ДМФА при комнатной температуре протекают очень быстро, практически при сливании свежеприготовленных растворов порфиринов и Cu(OAc)<sub>2</sub> в ДМФА (мольное соотношение 1:10). Комплексообразование порфиринов **7** и **8** с хлоридом меди в ДМФА проходит также быстро, в течение ~ 1–2 мин. В сравнимых условиях, при взаимодействии порфирина **6** с CuCl<sub>2</sub> в растворе ДМФА в течение 30 мин образуется  $\beta$ -бромзамещенный комплекс меди **2**. Изучена кинетика координации  $\beta$ -октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина с хлоридом меди в ДМФА при 298 – 318 К. Рассчитаны кинетические параметры реакции.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

## Литература

[1] Чиждова Н.В., Дмитриева О.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖНХ*. 2022, .67 (3), 286–294.

# ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ С ЭТОКСИАКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ЦЕЛОСТНОСТЬ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ БАКТЕРИИ *ESCHERICHIA COLI* T-61

Харитонов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Махонько А.А.<sup>1,2</sup>, Смирнова А.Е.<sup>1,2</sup>, Дениева З.Г.<sup>1</sup>,  
Константинова А.Н.<sup>1</sup>, Варламова Е.А.<sup>1</sup>, Батищев О.В.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия

В настоящий момент актуальна проблема резистентности бактериальных возбудителей к антибиотикам, что приводит к необходимости поиска альтернативных подходов к антимикробной терапии. Такая альтернатива – антимикробная фотодинамическая терапия с использованием порфиринов как фотосенсибилизаторов (ФС). Основным механизмом действия ФС заключается в способности генерировать активные формы кислорода под действием облучения, что приводит к гибели бактериальной клетки. В то же время у ФС есть недостатки: для достижения клинического эффекта требуется длительное облучение и высокие концентрации вещества. Таким образом, важной задачей является поиск ФС, эффективных при минимальных концентрациях вещества и дозах облучения. Ранее [1] была показана антибактериальная активность диэтоксидо(5,10,15,20-тетрафенилпорфирилат)фосфор(V) бромид (TRP(OEt)<sub>2</sub>) против штамма *E.coli* T-61 (МИС = 12,5 мкМ) после облучения лазером ( $\lambda = 450$  нм, 5 Дж/см<sup>2</sup>) в течение 1 мин.

В настоящей работе изучались возможные механизмы чувствительности *E.coli* T-61 к исследуемому порфирину. На изображениях, полученных при сканировании поверхности клетки с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) через 3 часа после облучения в присутствии 50 мкМ TRP(OEt)<sub>2</sub>, наблюдались значимые изменения морфологии мембраны бактерий, связанных с нарушением однородности рельефа (Рис. 1). Для определения природы изменений клетки окрашивали Annexin V – витальный флуоресцирующий краситель, затем добавляли 50 мкМ TRP(OEt)<sub>2</sub>, облучали и анализировали методом конфокальной микроскопии. Возникновение флуоресценции наблюдали только в клетках с TRP(OEt)<sub>2</sub>, тогда как в контрольных клетках (без ФС) такого эффекта не было. Полученные данные могут свидетельствовать об образовании сквозных пор, позволивших красителю проникнуть внутрь клеток. Для независимого подтверждения способности TRP(OEt)<sub>2</sub> проходить через липидный матрикс бактериальных мембран, были получены модельные мембраны, на которых было продемонстрировано увеличение проводимости

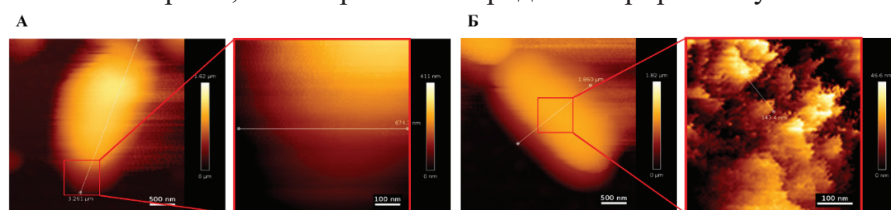


Рис. 1. Поверхность мембраны *E.coli* T-61 до (А) и через 3ч после (Б) внесения 50мкМ TRP(OEt)<sub>2</sub>. Изображения получены с помощью АСМ (40X)

после адсорбции TRP(OEt)<sub>2</sub>, причем даже в отсутствии освещения. Результаты, полученные на штамме *E.coli* T-61 с применением АСМ и конфокальной микроскопии, а также результаты экспериментов на модельных мембранах, позволяют предположить, что механизм антимикробного действия TRP(OEt)<sub>2</sub> – формирование пор, которые нарушают целостность клеточной стенки и бактериальной мембраны.

## Литература

- [1] Batishchev OV, Kalutskii MA, Varlamova EA, Konstantinova AN, Makrinsky KI, Ermakov YA, Meshkov IN, Sokolov VS and Gorbunova YG (2023), Antimicrobial activity of photosensitizers: arrangement in bacterial membrane matters. Front. Mol. Biosci. 10:1192794. doi: 10.3389/fmolb.2023.1192794



## STUDY OF NEW PORPHYRAZINES WITH ANNELATED 1,4-DIAZEPINE HETEROCYCLES FOR THERAPY AND DIAGNOSIS OF ONCOLOGICAL DISEASES

**Bondarenko S.D.<sup>1,2</sup>, Tarakanov P.A.<sup>1</sup>, Allayarova U.Yu.<sup>1</sup>, Mishchenko D.V.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>2</sup>Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Research and Educational Center "Medical Chemistry" in Chernogolovka, Federal State University of Education, Mytishchi, Russia

E-mail: bondsd90@gmail.com

Porphyrazines have high stability, high values of the molar absorption coefficient, quantum yield of singlet and triplet excited states, as well as the possibility of modifying the structure to achieve the required physicochemical characteristics. Amphiphilic low-symmetry A<sub>3</sub>B type porphyrazines with diazepine fragments are capable of controlled self-assembly into photophysically inactive aggregates and attract special attention for use in fluorescent diagnostics (FD) and binary photodynamic therapy (PDT).

In the PDT experiments, C57bl and BDF<sub>1</sub> mice were used, which had previously been subcutaneously inoculated with Ca755 mammary gland carcinoma into the side. Photosensitizer (PS) based on the sodium salt of 2-[4-(carboxylatomethoxy)phenyl]ethenyl substituted magnesium tribenzo-1,4-diazepinoporphyrazinate was administered once into the tail vein in doses of 2 mg/kg, 5 mg/kg and 10 mg/kg. The accumulation of drugs in the tumor and the efficiency of the photochemical reaction after irradiation were monitored by the fluorescence signal *in vivo* in the system for visualization and analysis of fluorescent and bioluminescent signals VISQUE InVivo Smart-LF (South Korea). After the accumulation of drugs in the tumors, irradiation was carried out using the ALHT- ELOMED installation at 670 nm and an energy density of 250 J/cm<sup>2</sup>. After the PDT session, tumor sizes, body weight and behavior of the mice were monitored, and survival was monitored. The control group of animals was injected with saline solution instead of the test compound; dimeglumine chlorin E6 was used as a reference drug.

The work demonstrated the possibility of visualizing tumors using the new PS. The selectivity of PS accumulation in tumor tissues was assessed. The optimal time for laser exposure after drug administration has been established. Inhibition of tumor growth after a PDT session is comparable to the dimeglumine chlorin E6 and is not accompanied by the manifestation of clinical signs of intoxication in experimental animals. At the studied doses, throughout the entire observation period after PDT, no features of defecation and urination were noted. No differences from the control groups were found in the condition of the coat, skin, or mucous membranes. There were no statistically significant differences in changes in body weight of the control and experimental groups of animals.

*The work was carried out with funding from State assignment No. 124020500019-2.*

# INCORPORATION OF CHLOROPHYLL INTO POLYMER MATRICES AND STUDY OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF THE OBTAINED FORMS

**Chesnokova I.P.<sup>1,2</sup>, Gruznova O.A.<sup>2</sup>, Gruznov D.V.<sup>3</sup>, Popov N.I.<sup>3</sup>, Shcherbakova G.S.<sup>3</sup>, Shuteeva E.N.<sup>3</sup>, Konyashkina A.V.<sup>3</sup>, Lobanov A.V.<sup>2,4</sup>**

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia

<sup>3</sup> All-Russian Research Institute of Veterinary Sanitation, Hygiene and Ecology – Branch of Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Center – K.I. Skryabin, Ya.R. Kovalenko All-Russian Research Institute of Experimental Veterinary Medicine”, RAS, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

E-mail: chesnokkova-irishka@mail.ru

Recently, there has been an increase in the number of antimicrobial-resistant microorganisms, which is a serious problem [1]. To address this issue, it is important to develop and introduce new drugs, as well as to use alternative methods, including photodynamic and light-independent therapies. Various metalloporphyrins such as chlorophyll have been widely used in both these areas [2, 3], and the incorporation of these compounds into polymeric matrices helps to increase their bioavailability [4].

In our study, we investigated the antimicrobial activity of chlorophyll embedded in poly-*N*-vinylpyrrolidone (PVP) and polylactic acid (PLA) matrices against Gram-positive (*S. aureus*, strain 209-P) and Gram-negative (*E. coli*, strain 1257) microorganisms.

To obtain polymeric forms, solutions of PVP and PLA with concentrations of 10 % (wt.%) and chlorophyll solutions with concentrations from 0.1 to 0.5 % relative to the weight of polymers were prepared, after which the obtained substances were mixed in the ratio of 1:1 (vol./vol.).

The antibacterial activity of Chl-PVP and Chl-PLA complexes was studied against *S. aureus* and *E. coli* on MPA. The diameters of the growth retardation zone (GRZ, mm) of bacteria were measured daily for 120 hours; chlorophyll solutions in free form at similar dosages were used as a control.

The results of the study showed that chlorophyll both in free form and in complexes with PVP and with PLA has antibacterial effect on *S. aureus* at chlorophyll concentrations from 15 µg, where at doses up to 75 µg bacteriostatic effect was observed, and at 75 µg – bactericidal. A study on *E. coli* showed that chlorophyll in both free and polymeric forms has a bacteriostatic effect on bacterial growth at concentrations of the active ingredient from 45 µg. It is important to note that in both cases the polymeric forms had a more prolonged action. Based on the obtained data, it can be assumed that polymeric forms of chlorophyll can be used in the development of antimicrobial agents against staphylococcal infections.

## References

- [1] Begunov RS et al. *Antibiotics and Chemotherapy* **2023**, 68, 19–24.
- [2] Dharmaratne P et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 200, 1123412020.
- [3] Shlyakhtin SV & Trukhachova TV *Bulletin of Pharmacy.* **2010**, 2, 1–20.
- [4] Kang YuR et al. *Food Chem.* **2019**, 272, 337–246.

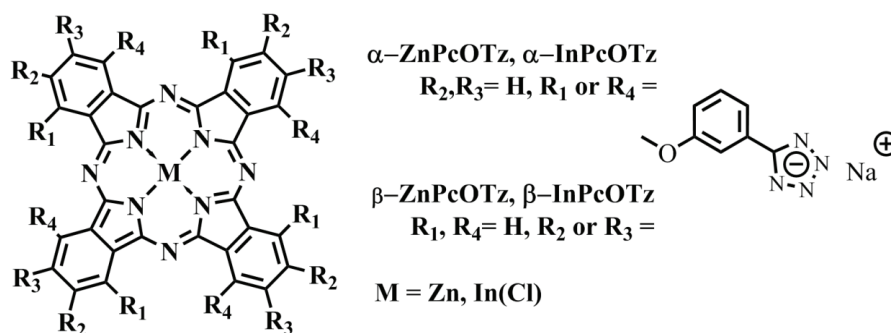
# INVESTIGATION OF INFLUENCE OF META-(1-H-TETRAZOL-5-YL)PHENOXY- GROUPS POSITION ON PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL ANIONIC METAL PHTHALOCYANINES

**Derkacheva A.S., Ziminov A.V.**

*Saint Petersburg State Institute of Technology, 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr. 26, Russia*

*E-mail: derkalexandra@yandex.ru*

Phthalocyanines (Pc) are organic macroheterocycles whose properties are being actively studied as photosensitizers for cancer PDT and antibacterial PDT. Recently, interest in phthalocyanines with nitrogen-containing substituents has been growing as photosensitizers since the presence of an *N*-heterocycle can have additional effects on the substrate. Among biologically active *N*-heterocycles, tetrazole derivatives are of interest, because they are already used as antibacterial and anticancer drugs. At the same time, nitrogen-containing heterocycles are widely known as substituents of the phthalocyanine ring, however, complexes containing tetrazole substituents are not found in the literature. Anionic phthalocyanines are widely known photosensitizers for PDT, which are actively used in medicine. In this paper, anionic zinc and indium phthalocyanines containing 3-(1*H*-tetrazol-5-yl)phenol substituents have been investigated.



**Fig. 1** – Anionic metal phthalocyanines with 3-(1*H*-tetrazol-5-yl)phenol substitutions

The synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. Anionic salts of tetrazole-containing metal phthalocyanines have high solubility in water. The generation of singlet oxygen was investigated in DMSO and H<sub>2</sub>O + Triton X-100 (Tab. 1).

**Tab. 1** – Photophysical and photochemical properties of investigated compounds

MPc	$\alpha$ -ZnPcOTz	$\alpha$ -InPcOTz	$\beta$ -ZnPcOTz	$\beta$ -InPcOTz	ZnPcS <sub>mix</sub>
$\lambda_{max}$ , nm	696	697	683	697	675
$\Phi_{\Delta}$ (DMSO)	0.61	0.46	0.56	0.77	0.69
$\Phi_{\Delta}$ (H <sub>2</sub> O+TX-100)	0.79	0.71	0.61	0.80	0.48

Thus, the novel anionic metal phthalocyanines, which are soluble in water, showed good photochemical properties and could be potential photosensitizers for PDT applications.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment FSEN-2023-0002).*

# NATURAL CHLORINES MODIFIED BY AMINOXYBENZENES FOR THERANOSTICS OF ONCOLOGICAL DISEASES

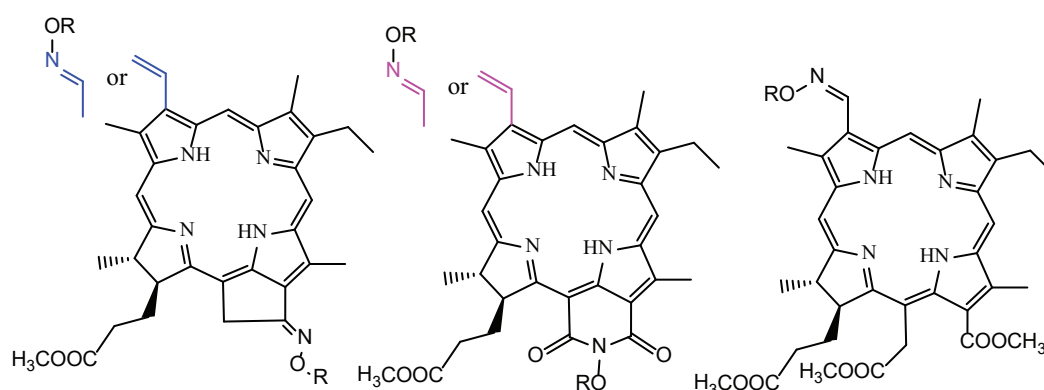
**Fadeeva A.D., Tikhonov S.I., Green M.A.**

*MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia,*

*E-mail: fadeevasas@gmail.com*

Derivatives of natural chlorophylls – chlorins and bacteriochlorins – are used to treat cancer. For photodynamic therapy, the optimal light absorption range of photosensitizers for the treatment of deep-seated and large tumors is in the range from 650 to 850 nm. Modification of chlorins, which are more resistant to oxidation compared to bacteriochlorins, allowing a noticeable shift of the maximum absorption wavelength to the red region of the visible spectrum, would make it possible to obtain an optimal photodynamic agent.

Modification with aminoxybenzenes may be a promising way to expand the spectral properties of chlorins. Aromatic moieties are preferred for creating bioactive compounds because they are generally capable of forming a greater number of molecular interactions compared to aliphatic moieties. At the same time, aryl fragments are theoretically capable of significantly expanding the  $\pi$ -system of tetrapyrroles.



The aminoxy group is promising for the creation of new organic compounds with bio-applications. [1] Our scientific group tested several strategies for the synthesis of chlorine derivatives with aminoxybenzene substituents, among which the strategy of conjugation of N-hydroxychlorins with fluorobenzenes turned out to be optimal.

*The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government assignment №075-00701-24-07 dated 04/03/2024; FSFZ-2024-0013).*

## References

- [1] Laulhe S. Aminoxy reagents for synthesis and analysis: Expanding the role of oximation. – University of Louisville, 2013.

# CRYSTALLINE COMPLEXES BASED ON REDUCED COPPER (II) PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT DEGREE OF FLUORINATION

Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Romanenko N.R.<sup>1</sup>, Konarev D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

E-mail: maksimfaraonov@yandex.ru

Phthalocyanines (Pcs) are a family of macrocyclic compounds used as industrial dyes, currently investigated as materials for optical, electronic, and photoelectronic devices, catalysts, etc. Their properties can be effectively tuned by variations of the central atoms, axial ligands, and macrocycle substituents yielding macrocycles with potentially wide applications. Another strategy to tune the properties of Pcs is their oxidation or reduction forming species with an unpaired electron delocalized over the macrocycle. Acceptance of additional electrons by the macrocycles under reduction provides new properties since unpaired spin can participate in the magnetic coupling of spins or high conductivity. Metallomacrocycles with paramagnetic central metal atoms are of special interest since spin localized on metals can interact with electrons delocalized over the macrocycles.

We studied gradual one- and two-electron reductions of  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})$  ( $x=8, 16, 64$ ) (Figure 1) to form mono- and dianion species, respectively. A series of complexes based on paramagnetic  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  anions was obtained as crystals [1, 2].

We studied and compared the effect of reduction on molecular structure, optical and magnetic properties of the fluorinated copper(II) phthalocyanines including the partial or full fluorine substitution and the introduction of bulky extremely electron-withdrawing perfluoroisopropyl ( $\text{C}_3\text{F}_7$ ) groups. Reduction is mainly centered on the macrocycles yielding  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  species with two ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{F}_x\text{Pc}^{3-}$ ) and one ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) paramagnetic centers, respectively. The structural, optical, and magnetic properties of the new materials reveal trends imparted by electrons addition and degree of fluorination in phthalocyanines.

Coupling between two spins in  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{3-})]^-$  decreases in the following row  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_8\text{Pc}^{3-})]^-$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{16}\text{Pc}^{3-})]^-$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{64}\text{Pc}^{3-})]^-$  when the number of fluorine atoms increases in the macrocycle. Monoanions  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{3-})]^-$  ( $x=8, 16$ ) with fluorine atoms attached directly to the Pc core form mainly closely-packed  $\pi$ -stacks with strong magnetic coupling. The  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{64}\text{Pc}^{3-})]^-$  anions are isolated due to the presence of bulky perfluoroisopropyl substituents on the periphery that completely suppress any intermolecular interactions. The  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  ( $x=8, 16, 64$ ) dianions have diamagnetic and EPR silent tetraanion macrocycles and paramagnetic  $\text{Cu}^{\text{II}}$  atoms with  $S = 1/2$  spin state.

The work was partially supported by the by the Russian State Task 124013100858-3.

## References

- [1] Konarev D.V., Faraonov M.A., Batov M.S., Andronov M.G., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. *Dalton. Trans.*, 2020, 48, 16821–16829.
- [2] Faraonov M.A., Yakushev I.A., Yudanova E.I., Pelmus M., Gorun S.M., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Inorg. Chem.*, 2023, 2023, 62, 29, 11390–11401.



# CHLORINE-CYCLEN CONJUGATE AS A MULTIFUNCTIONAL PLATFORM FOR NUCLEAR MEDICINE AGENTS

**Fedotova M.K., Khrenova A.A., Brazdnikova U.V., Grin M.A.**

*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian technological university, Moscow, Russia*

*E-mail: khrema2@yandex.ru*

Modern nuclear medicine is an actively developing branch of medical radiology, which includes various non-invasive methods of imaging and therapy. Radionuclide therapy using drugs based on Lu-177 and PSMA vectors is actively spreading. Lu-177, being a  $\beta$ -emitter, has a maximum energy of 0.5 MeV and penetrates tissue to a depth of no more than 2 mm, thus, even small malignant lesions can be irradiated with high precision. The previously obtained [1] dimethyl ester of chlorin e6 with trimethylene (tert-butylcarboxy) substituted cyclen, as well as its modifications using linkers for attaching a chelating subunit to the 13' and 17' positions of chlorin, are promising agents for the delivery of radionuclide Lu-177 into various types of tumor cells, since chlorin derivatives are known for passive targeting. In addition, chlorins themselves are photosensitizers (PS), which makes it possible to monitor the accumulation of the conjugate and carry out targeted irradiation.

Boron neutron capture therapy is also based on a nuclear reaction within a cell. To achieve a therapeutic effect, a high concentration of boron atoms in the tumor site is required (20  $\mu\text{g}$  10B/g of tumor). The attachment of boron polyhedra to the PS molecule ensures the creation of promising theranostic agents through targeted delivery of a boron cluster to the tumor, visualization of the tumor boundaries and binary exposure to it using photodynamic and boron neutron capture therapy. The number of boron polyhedra at the periphery of the chlorine macrocycle can be increased by adding them to the cyclen, [2].

*Dioxonium and nitrile derivatives of cobalt bis(1,2-dicarbollide) were provided from the Laboratory for Organoaluminium and Boron Compounds of INEOS RAS with the guidance of Doctor of Chemical Sciences. prof. V.I. Bregadze.*

## References

- [1] M.A. Grin, S.S. Brusov, E.Yu. Shchepelina, P.V. Ponomarev, M.K. Khrenova, A.S. Smirnov, V.S. Lebedeva, A.F. Mironov. *Mendeleev Communications*. **2017**, 4, 338–340.
- [2] M.K. Fedotova, M.N. Usachev, E.V. Bogdanova, E. Diachkova, Y. Vasil'ev, V.I. Bregadze, A.F. Mironov, M.A. Grin. *Bioengineering*. **2022**, 9, 5.

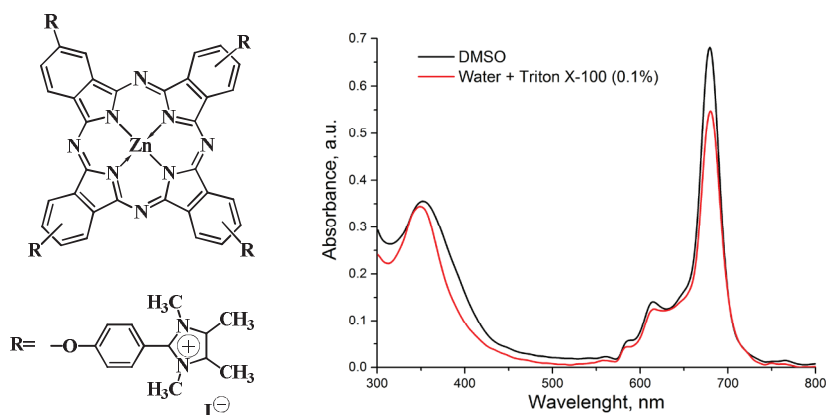
# INVESTIGATION OF SPECTRAL PROPERTIES OF CATIONIC ZINC PHTHALOCYANINE BEARING 4-(1,3,4,5-TETRAMETHYL-1H-IMIDAZOLE-2-YL)PHENOXY SUBSTITUENTS

**Forsova K.A., Khotianovich D.V., Nikolskaia I.S., Ziminov A.V.**

*Saint Petersburg State Institute of Technology, 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr. 26, Russia*

*E-mail: kristina\_forsova@mail.ru*

The substituted metal phthalocyanines are used as photosensitizer for photodynamic therapy (PDT) of cancer due to unique spectral properties. It is known that metal phthalocyanines bearing nitrogen containing heterocyclic substituents can be high efficient photosensitizer for PDT [1] and their cationic forms for antimicrobial PDT [2]. However, only some papers are dedicated to researches of metal phthalocyanines bearing imidazole heterocycles and their cationic derivatives. In this paper the spectral characteristics of tetra cationic zinc phthalocyanine with imidazole heterocycles were investigated.



**Fig. 1.** Structure and UV absorption spectrum of ZnPc

It was found that zinc phthalocyanine exists as monomer with concentrations up to  $10 \cdot 10^{-6}$  M in DMSO and water with TX-100. The singlet oxygen quantum yields were determined by relative method with ZnPc and MB as references.  $\Phi_{\Delta}$  values are equal to 0.53 and 0.67 in DMSO and water respectively. Also partition coefficient ( $\lg P = -1.1$ ) and photodestruction constants in DMSO ( $1.2 \cdot 10^{-5}$ ) and water ( $18.9 \cdot 10^{-5}$ ) were determined.

Thus, the novel zinc phthalocyanine showed good photochemical properties and could be potential photosensitizer for PDT applications.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment FSEN-2023-0002)*

## Литература

- [1] Ziminov A.V., Sidunets Y.A., Fundamensky V.S., Gurzhiy V.V., Ramsh S.M. Synthesis, characterization, and investigation of photochemical properties of tetra-substituted zinc phthalocyanines bearing 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenyl moiety with different linker heteroatoms // *Inorg. Chim. Acta*, 2020, Vol. 501, 119306.
- [2] R.Matshitse, N. Nwaji, M. Mananga, E. Prinsloo, T. Nyokong. Effect of number of positive charges on the photophysical and photodynamic therapy activities of quaternary benzothiazole substituted zinc phthalocyanine, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, Vol. 367, 253–260.

# PHOTOCHEMICAL ACTIVITY OF PYROPHEOPHORBIIDE-A 17-DIETHYLENE GLYCOL ESTER UPON COMPLEX FORMATION WITH POLYVINYL ALCOHOL

**Gradova M.A.<sup>1</sup>, Gradov O.V.<sup>1</sup>, Nikolskaya E.D.<sup>2</sup>, Startseva O.M.<sup>3</sup>, Belykh D.V.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia*

<sup>4</sup>*Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

*E-mail: m.a.gradova@gmail.com*

Pyropheophorbide-*a* 17-diethylene glycol ester (**1**) is the most promising photosensitizer among the similar amphiphilic oligoethylene glycol-substituted chlorophyll *a* derivatives [1–3]. Our previous studies revealed its low dark and high photoinduced cytotoxicity [2,3] and suggested its specific interactions with polyvinyl alcohol (PVA) during encapsulation into PLGA nanoparticles [1]. In this report photochemical activity is compared for **1** and a reference commercially available chlorin *e*<sub>6</sub>-based water soluble photosensitizer – Fotoditazin® (**2**) in aqueous solutions containing partially hydrolyzed (87–90 %) polyvinyl alcohol ( $M_w = 30\text{--}70$  kDa). Singlet oxygen generation efficiency was studied as the absorbance decrease at 440 nm upon visible light irradiation ( $\lambda > 550$  nm) of a mixture of 10 mM *p*-nitroso-*N,N*-dimethylaniline (RNO) and 10 mM imidazole (Im) in 0.05 M phosphate buffer saline (PBS) at pH 6.86 in the presence of PVA and the above photosensitizers (Fig. 1).

Unlike compound **2**, in pure PBS without PVA **1** does not exhibit any photochemical activity due to the previously observed aggregate formation [4]. However, in 0.1–1 % PVA a significant increase in fluorescence intensity and singlet oxygen production efficiency for **1** is observed due to its monomolecular form stabilization upon complexation by the polymer matrix. Such binding has been earlier confirmed by FTIR, DSC, and XRD, and the maximal binding efficiency was observed at 1 mg of **1** per 3 g of PVA [1]. It is noteworthy that in a fully hydrolyzed PVA ( $M_w = 130$  kDa) almost no polymer binding of **1** is observed within the same concentration range, which indicates a crucial role of hydrogen bonding in the complex formation. In the presence of the singlet oxygen scavengers (DABCO, sodium azide, furfuryl alcohol) a significant decrease in the singlet oxygen generation is observed, while in D<sub>2</sub>O it is more pronounced, which confirms type II mechanism of photodynamic activity. Thus, it is PVA which is responsible for high photoinduced cytotoxicity of **1** in PVA-stabilized polymer nanoparticles in aqueous media [1,2].

*This work was performed within the framework of the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.*

## References

- [1] Sokol MB, et al. *Pharmaceutics* 2024, 16(1), 126.
- [2] Mollaeva MR, et al. *Antioxidants* 2021, 10(12), 1985.
- [3] Pylina YI, et al. *International Journal of Molecular Sciences* 2017, 18(1), 103.
- [4] Gradova MA, et al. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2022, 26(11), 708–718.

# TARGETED DELIVERY OF CHLORIN- $e_6$ PHOTOSENSITIZER TO TUMOR CELLS USING BIOORTHOGONAL INVERSED ELECTRON DEMAND DIELS-ALDER REACTION – DESIGN AND APPLICATION

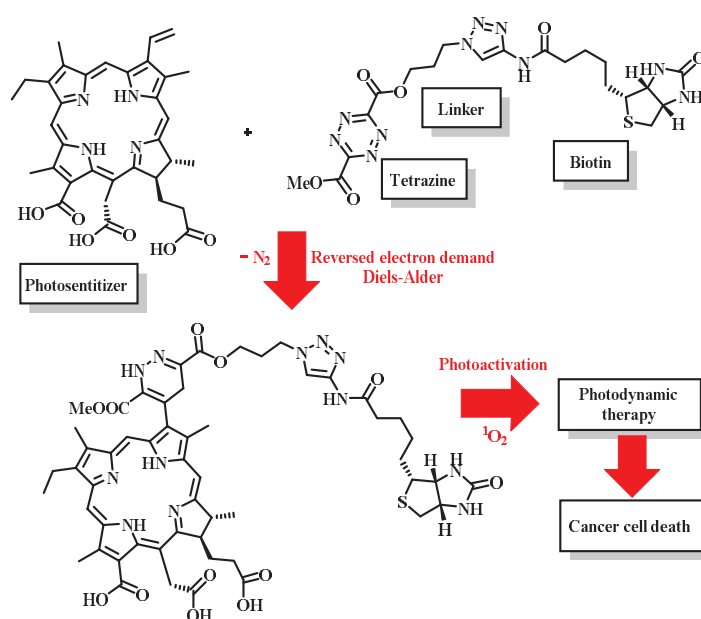
**Jankovic P., Otvagin V.F., Nyuchev A.V. and Fedorov A.Yu.**

*N.I. Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, Russian Federation 603022, Russian Federation, Nizhniy Novgorod, Gagarin Ave, 23.*

*E-mail: petar.jankovic96@mail.ru*

Photodynamic therapy is currently an effective method of treating and diagnosing cancer, and chlorin-based photosensitizers are widely used in clinical practice. Their main disadvantage is the low selectivity of accumulation in tumor cells, which can lead to damage to healthy tissues.

Synthetic scheme for hybrid biological vector consisting of a targeted fragment (biotin), a linker and a tetrazine has been developed. A photoactive (therapeutic) agent based on chlorin- $e_6$  [1] selectively binds to the tetrazine fragment *in vivo* using the Diels-Alder reaction and forms a photoactive system that generates singlet oxygen when irradiated, thereby causing the death of a tumor cell.



**Fig. 1.** Strategic molecules for targeted delivery and formation of a photoactive system

*This work was supported by the Russian Science Foundation under Grant No. 21-73-10230.*

The proposed synthesis technique and the resulting conjugate can become the basis for the creation of new targeted diagnostic and/or therapeutic drugs.

## References

- [1] Otvagin V. F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., Grishin I. D., Gavryushin A. E., Romanenko Yu. V., Koifman O. I., Belykh D. V., Peskova N. N., Shilyagina N.Yu., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. // European Journal of Medical Chemistry. – 2018 – Vol. 144. – P. 740–750.

# STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PORPHYRIN RING WITHIN CYTOCHROME C WITH CARDIOLIPIN BY COUMARIN-ACTIVATED C<sub>334</sub> CHEMILUMINESCENCE UNDER THE ACTION OF A HETEROGENEOUS CATALYST

Levchenko I.N.<sup>1,5</sup>, Pankratov V.S.<sup>2</sup>, Vladimirov G.K.<sup>3</sup>, Levchenko A.A.<sup>4</sup>, Volodyaev I.V.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Russian National Research Medical University. N.I. Pirogov Medical University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia

<sup>3</sup>First Sechenov Moscow State Medical University, Institute of Regenerative Medicine, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

<sup>5</sup>Moscow State University, Faculty of Biology, Moscow, Russia

E-mail: irnlevchenko@yandex.ru

**Keywords:** microviscosity, membrane, coumarin C<sub>334</sub>, cytochrome C, cardiolipin, porphyrin ring, chemiluminescence;

*Motivation and Aim:* The use of physical activators contributes to the enhancement of luminescence intensity by 2–3 orders of magnitude without affecting the chemical processes taking place in the system of chemical reactions. The physical activator natural dye coumarin C<sub>334</sub> intercepts excitation of triplet-excited ketones formed during recombination of peroxide radicals by the Russell mechanism and is a fluorescent probe. Mathematical modeling of the porphyrin ring surrounded by the fluorescent probe of the natural dye coumarin C<sub>334</sub> showed that the chemiluminescence of luminol is 3–4 orders of magnitude higher than the excited ketones themselves.

*Methods and Algorithms:* The accuracy of our study is determined by the presence of cardiolipin for pH stabilization, Fe<sup>2+</sup> quenching, and the presence of the natural dye coumarin C<sub>334</sub>. Factors that distort the parameters of porphyrin ring modeling surrounded by fluorescent probe coumarin C<sub>334</sub>: insufficient addition of hydrogen peroxide, excessive amount of nitrogen (II), methanol, protein denaturation, change of cytochrome C conformation in the complex of cytochrome C with cardiolipin. Lipoperoxidase and quasilipoxygenase reaction systems were analyzed.

*Results:* Cytochrome C complexed with cardiolipin differs from native cytochrome in the following properties: (1). Possesses fluorescence of tyrosine and tryptophan residues; (2). Loses absorption in the Soret band (405–410 nm) as a result of the breaking of the heme iron-sulfur M(80) coordination bond in cytochrome C; (3). Possesses enzymatic activity; (4). Catalyzes the formation of lipid radicals in the membrane surrounded by the fluorescent probe of the natural dye coumarin C<sub>334</sub>. (5). Enzymatic activity depends not only on the concentration of cytochrome C with cardiolipin, but also on the ratio that determines the percentage of the absolute amount of the denatured form; (6). The microviscosity of the membrane surrounded by the physical activator natural dye coumarin C<sub>334</sub> has a different polarization coefficient; (7). At neutral pH, the heme in cytochrome C exists in a low-spin configuration, and the iron center is hexagonally coordinated by pyrrolic nitrogen from the porphyrin ring and the axial ligands of Met(80) and His(18) apoprotein;

*Conclusion:* The results obtained by us can become the basis for the creation of new drugs, which are elements of the cell, respectively, affect cancer cells and are insensitive to synthetic drugs.



# STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PORPHYRIN RING WITHIN THE CYTOCHROME C-CARDIOLIPIN-ACTIVATED COUMARIN C<sub>525</sub> CHEMILUMINESCENCE UNDER THE ACTION OF THE COMPLEX

Levchenko I.N.<sup>1</sup>, Pankratov V.S.<sup>2</sup>, Vladimirov G.K.<sup>3</sup>, Levchenko A.A.<sup>4</sup>, Volodyaev I.V.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Russian National Research Medical University. N.I. Pirogov Medical University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia

<sup>3</sup>First Sechenov Moscow State Medical University, Institute of Regenerative Medicine, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

<sup>5</sup>Moscow State University, Faculty of Biology, Moscow, Russia

E-mail: irnlevchenko@yandex.ru

**Keywords:** microviscosity, membrane, coumarin C<sub>525</sub>, cytochrome C, cardiolipin, porphyrin ring, chemiluminescence;

**Motivation and Aim:** The use of physical activators contributes to the enhancement of luminescence intensity by 2–3 orders of magnitude without affecting the chemical processes taking place in the system of chemical reactions. The physical activator natural dye coumarin C<sub>525</sub> intercepts excitation of triplet-excited ketones formed during recombination of peroxide radicals by the Russell mechanism and is a fluorescent probe. Mathematical modeling of the porphyrin ring surrounded by the fluorescent probe of the natural dye coumarin C<sub>525</sub> showed that the chemiluminescence of luminol is 3–4 orders of magnitude higher than the excited ketones themselves.

**Methods and Algorithms:** The accuracy of our study is determined by the presence of cardiolipin for pH stabilization, Fe<sup>2+</sup> quenching, and the presence of the natural dye coumarin C<sub>525</sub>. Factors that distort the parameters of porphyrin ring modeling surrounded by fluorescent probe coumarin C<sub>525</sub>: insufficient addition of hydrogen peroxide, excessive amount of nitrogen (II), methanol, protein denaturation, change of cytochrome C conformation in the complex of cytochrome C with cardiolipin. Lipoperoxidase and quasilipoxygenase reaction systems were analyzed.

**Results:** Cytochrome C complexed with cardiolipin differs from native cytochrome in the following properties: (1). Possesses fluorescence of tyrosine and tryptophan residues; (2). Loses absorption in the Soret band (405–410 nm) as a result of the breaking of the heme iron-sulfur M(80) coordination bond in cytochrome C; (3). Possesses enzymatic activity; (4). Catalyzes the formation of lipid radicals in the membrane surrounded by the fluorescent probe of the natural dye coumarin C<sub>525</sub>. (5). Enzymatic activity depends not only on the concentration of cytochrome C with cardiolipin, but also on the ratio that determines the percentage of the absolute amount of the denatured form; (6). The microviscosity of the membrane surrounded by the physical activator natural dye coumarin C<sub>525</sub> has a different polarization coefficient; (7). At neutral pH, the heme in cytochrome C exists in a low-spin configuration, and the iron center is hexagonally coordinated by pyrrolic nitrogen from the porphyrin ring and the axial ligands of Met(80) and His(18) apoprotein;

**Conclusion:** Natural dye coumarin C<sub>525</sub> “classical” physical activator of luminol chemiluminescence is oxidized by cytochrome C in complex with cardiolipin, and the rate of this oxidation is limited only by the concentration of cytochrome C itself, which is also destroyed as part of cytochrome C in complex with cardiolipin under the action of hydrogen peroxide.

The results obtained by us can become the basis for the creation of new drugs, which are elements of the cell, respectively, affect cancer cells and are insensitive to synthetic drugs.

# OXYGEN ATOM TRANSFER FROM NITRITE AND NITRATE PROMOTED BY METAL-PORPHYRINS IN THE SOLID STATE

**Martirosyan G.G.<sup>a</sup>, Hovhannisyan A.A.<sup>a</sup>, Aleksanyan A.X.<sup>a</sup>,  
Harutyunyan L.S.<sup>a</sup> and Iretskii A.V.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Scientific and Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS, 0014, Yerevan, Armenia,

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Lake Superior State University, Sault Sainte Marie, MI 49783, USA

E-mail: ggmartirosyan@gmail.com

The nitrate-nitrite-NO conversion is an important chemical transformation in both environmental biology and mammalian physiology. In the environment, the variety of bacteria employ transition metals based enzymes to promote denitrification during anaerobic respiration, a four-step process where nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) is reduced to  $\text{N}_2$ . The nitrate and nitrite are also found in humans in  $\mu\text{M}$  and  $\text{nM}$  quantities respectively [2], and are products of a particular diet or different oxidative processes such as nitric oxide dioxygenation [3]. Inorganic nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) known as a significant source of nitric oxide that acts as a vasodilator and intrinsic signaling molecule [4]. The availability of thiols, known as the good reductants in the biological milieu has a particular importance and stimulated studies of their possible role in the nitrate and nitrite conversion to the nitric oxide.

Here we present the low-temperature FT-IR and Uv-Vis spectroscopic results of the reaction  $\text{H}_2\text{S}$  and EtSH with sublimed layers containing the Co-, Mn- and FeTTP( $\text{NO}_2$ ) nitrito and FeTTP( $\text{ONO}_2$ ) nitrate porphyrin complexes (TTP – meso-tetra-p-tolylporphyrin  $^{2-}$ ). The eventual products of this reaction in all cases are the respective nitrosyl complexes, water and disulfides. The mechanism of the reactions that accounts for all spectroscopic observations with the use natural abundance  $\text{NO}_2$  as well as  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  labeled analogs is proposed to proceed through the O-atom transfer reactions from coordinated  $\text{NO}_2^-$  to  $\text{H}_2\text{S}$  and EtSH with the formation of corresponding sulfenic acids. The latter reacts with excess of  $\text{H}_2\text{S}$ /EtSH leading eventually to the respective disulfides and water. The transient intermediates detected upon monitoring the reaction from 77 K to room temperature including their DFT-optimized structures and final products, analyzed by mass spectrometry are discussed.

*Acknowledgements: The financial support from SCS of the Republic of Armenia (Project 21AG-1D040) is gratefully acknowledged.*

## Referenses

- [1] I. Wasser, S. de Vries, P. Moenne-Loccoz, I. Schroder, K. Karlin, , *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1201–1234
- [2] J. O. Lundberg, M. Govoni. *Free Radic. Biol. Med.* **2004**; 37: 395–400.
- [3] E. Jansson, L. Huang, R. Malkey, M. Govoni, C. Nihle, A. Olsson, M. Stensdotter, J. Petersson, L. Holm, E. Weitzberg, J. Lundberg, *Nature Chem. Biol.*, **2008**, 4(7), 411–417
- [4] M. Gladwin, A. Schechter, D. Kim-Shapiro, R. Patel, N. Hogg, S. Shiva, R. Cannon, M. Kelm, D. Wink, M. Espey, E. Oldfield, R. Pluta, B. Freeman, J. Lancaster, M. Feelisch, J. Lundberg, *Nat. Chem. Biol.*, **2005**, 1, 308–314.

# THE SYNTHESIS OF 10,20-DIPHENYL-5,15-DIS(4-TETRAZIDOPHENYL)PORPHYRIN

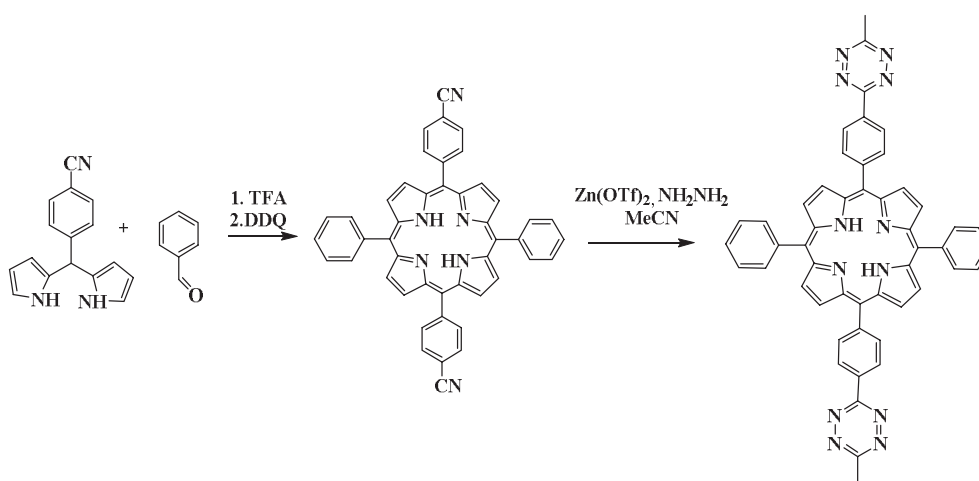
Petrova D.V., Fedotova A.E., Jankovic P., Gribova G.P., Kuzmina N.S.,  
Fedorov A.Yu., Otvagin V.F.

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

E-mail: petrovadar@ipmras.ru

Tetrazine derivatives of macroheterocycles have a great potential in PDT. As the BODIPY compounds containing tetrazine group showed the incorporating tetrazine fragment in molecule provides to organelle-specific localization, increases of quantum yield of singlet oxygen and amplifies the therapeutic window, by the shift of absorption maxima in longwave field [1,2].

Based on this the main goal of our work is the synthesis of porphyrin with two tetrazine groups.



Scheme 1.

Cyano group was chosen for the base of tetrazine group synthesis. For these purposes, 5-(4-cyanophenyl)dipyrrolylmethane was synthesized. The 5,15-diphenyl-10,20-dis(4-cyanophenyl)porphyrin was synthesized by the condensation of 5-(4-cyanophenyl)dipyrrolylmethane with benzaldehyde in Lindsey's mild condition. The reaction obtaining of tetrazine derivative was carried out in acetonitrile in the presence of hydrazine and zinc triflate. During purification of the synthesis products by column chromatography, several zones were isolated. The main zone turned out was the zinc complex of the original 5,15-diphenyl-10,20-dis(4-cyanophenyl)porphyrin. The content of the target product in the resulting mixture is very small. However, it was isolated and spectrally characterized.

In the future, studies will be conducted on the photodynamic activity of the new photosensitizers on cellular tumor and non-tumor models, as well as on animals with human tumor xenografts.

The structure of all synthesized compounds was proven by spectral methods (1H NMR, IR, ESP and mass spectrometry), and their purity was characterized by TLC and elemental analysis data.

The work is supported by Russian Science Foundation (grant № 24-13-00179).

## References

- [1] G. Linden at all. Angew. Chem. Int. Ed. 10.1002/anie.201907093;
- [2] J. C. T. Carlson at all. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6917–692

# CONJUGATES OF NATURAL BACTERIOCHLORINS WITH ISONICOTINIC ACID HYDRAZIDE AND THEIR PLATINUM COMPLEXES FOR SELECTIVE ANTITUMOR THERAPY

Shtraus S.A.<sup>1</sup>, Ostroverkhov P.V.<sup>1</sup>, Kirin N.S.<sup>1</sup>, Grin M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> The Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA — Russian Technological University» (RTU MIREA), 119571, Moscow, Vernadsky Ave., 86.

E-mail: shtraus2002@list.ru

**Annotation.** The work is devoted to the synthesis of complex compounds based on bacteriochlorins and cisplatin for combined therapy of cancer. This approach should increase the effectiveness of therapy and reduce side effects on the body.

**Keywords:** bacteriochlorins, chemotherapy, photodynamic therapy, cisplatin, isonicotinic acid.

Combined therapy is one of the new popular methods of cancer treatment because it combines the advantages of several methods, while the risks associated with combined methods are minimized [1, 2]. Since bacteriochlorin derivatives, including conjugates based on them for combined therapy, have recently attracted great interest, in this work we synthesized prototype of bacteriochlorin-based pharmaceuticals for combination therapy of cancer, containing isonicotinic acid hydrazone residue, as well as the external coordination of cisplatin by this fragment (Figure 1).

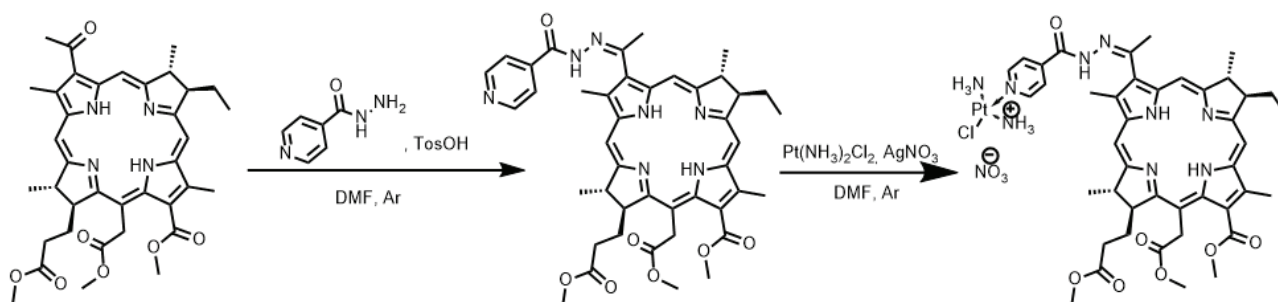


Fig. 1. Synthesis of platinum complex of bacteriochlorin from bacteriochlorin e<sub>6</sub>

The resulting complex is capable of degradation in a weakly acidic environment, which is typical for tumor tissues, with formation of cisplatin-based residue and a bacteriochlorin photosensitizer, each of which individually may have a therapeutic effect.

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

## References

- [1] Grin M. et al. Potential agents for combined photodynamic and chemotherapy in oncology based on Pt (II) complexes and pyridine-containing natural chlorins // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2023. – T. 27. – №. 01n04. – C. 728–740.
- [2] Grin M. et al. Advantages of combined photodynamic therapy in the treatment of oncological diseases // *Biophysical Reviews*. – 2022. – T. 14. – №. 4. – C. 941–963.

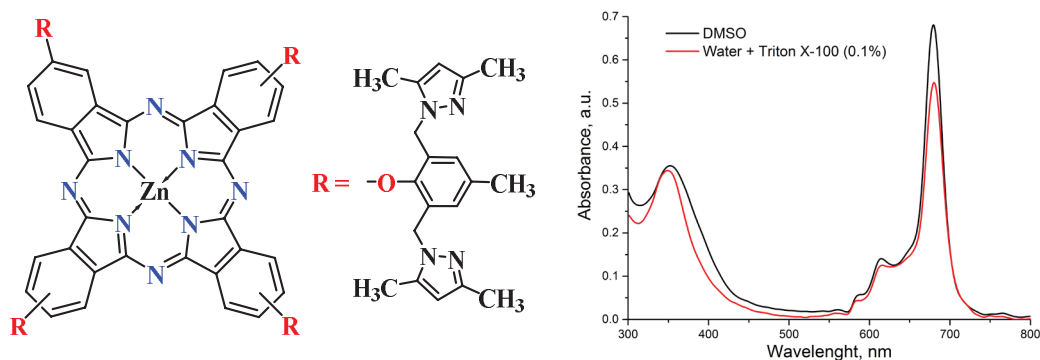
# SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES FOR NOVEL ZINC (II) PHTHALOCYANINE BEARING 4-(3,5-BIS((3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOLE-1-YL)-METHYL)-4-METHYLPHENOXY) SUBSTITUENTS

**Sikorsky N.U., Ziminov A.V.**

*Saint Petersburg State Institute of Technology, 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr. 26, Russia*

*E-mail: n.u.sikorsky@gmail.com*

Photodynamic therapy (PDT) is an alternative and effective way to treat cancer with high yield of singlet oxygen is ensured using effective photosensitizers, such as metal phthalocyanine complexes [1]. It is known that phthalocyanines bearing 3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole substituents show high solubility in most organic solvents and low aggregation in them [2]. However, only some papers are dedicated to the research of phthalocyanine complexes bearing pyrazole heterocycles. In this paper, the spectral characteristics of zinc phthalocyanine bearing eight pyrazole heterocycles were investigated.



**Fig. 1.** Structure of new zinc phthalocyanine and UV-Vis spectra in DMSO and water

The zinc phthalocyanine was characterized by various spectroscopic techniques including  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. The non charged zinc phthalocyanine was soluble in DMSO and water containing 1 % DMSO and had a low tendency to aggregate in both solvents. The quantum yields of singlet oxygen values are equal to 0.58 and 0.46 in DMSO and water respectively.

Thus, the novel non charged zinc phthalocyanine, soluble in water, showed good photochemical properties and could be a potential photosensitizer for PDT applications.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment FSEN-2023-0002).*

## References

- [1] A.G. Yurttas., A.M. Sevim, K. Çınar, G.Y. Atmaca, A. Erdoğmuş., A. Gül, The effects of zinc(II)phthalocyanine photosensitizers on biological activities of epithelioid cervix carcinoma cells and precise determination of absorbed fluence at a specific wavelength, *Dyes Pigm.*, 2022, 198P.
- [2] Ziminov A.V., Furman M.A., Borisov E.V., Seravin N.S., Ramsh S.M. Synthesis and isolation of 2,9,17,23-tetrakis[(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]phthalocyanine and its magnesium(II) and zinc(II) complexes, *J. Macromolecules*, 2016, Vol. 9, 387–394.



# MANIFESTATION OF SPIN-ORBITAL COUPLING UPON DEACTIVATION OF TRIPLET STATES OF PORPHYRINS IN THE PRESENCE OF MOLECULAR OXYGEN

**Starukhin A.S., Starukhin D.A., Il'in A.Yu.**

*<sup>1</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, Minsk, Belarus*

*E-mails: starukhin@mail.ru*

The photoexcitation of porphyrins in channels of the  $S_0 \rightarrow S_n$  leads to rapid relaxation to the ground triplet state that due to efficient spin-orbital coupling [1]. Molecular oxygen in a solvent acts as an efficient quencher of excited singlet states and, especially, of excited triplet states [2].

In this report, we present the set of experimental data about triplet decay time of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (M-OEP) and 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (M-TPP), where M- corresponds to H<sub>2</sub>-, Mg-, Zn-, Pd- and Pt-. All compounds have been studied in different solvents with using new experimental set up laser photolysis based on selective excitation of porphyrins in absorbance bands about Soret and in visible spectral range. So effective excitation of compounds allowed in our experiments practically excluding photodegradation of the samples during the experiments.

The lifetimes of triplet states for above mentioned compounds were recorded in cyclohexane (CH), toluene (TOL), dichloromethane (DCM) and dimethylsulfoxide (DMSO) in presence of molecular oxygen at atmospheric pressure and room temperature. The fact of increasing of values of triplet lifetime for the same compounds ( for example, for Pt-OEP) in a series of solvents from CH (280 ns) – TOL (380 ns) – DCM (780 ns) – DMSO (945 ns), that well correlate with changing of dipole moments from 0 D for CH to 3,96 D in case of DMSO. The relationship between time decay of triplet states and dipole moments of solvents may be explained on the base of coupling between oxygen with molecules of solvents. The behavior of oxygen in a solvent has been studied and discussed many times. Additionally, the small size of the oxygen molecule and as a result high coefficient of diffusion allows oxygen to go into contact with porphyrin molecules and interact with them [3].

The impact of internal heavy atom in process of the deactivation of triplet states  $\tau_T$  to have a decisive role for the set of porphyrins studied in the presence of molecular oxygen. This conclusion is based on a systematic study of our The decay times for set of free base porphyrins (H<sub>2</sub>-OEP and H<sub>2</sub>-TPP) as well as corresponding metallocomplexes with a series of ions from Mg(II) to Pt(II) have been recorded in different solvents. For example,  $\tau_T$  in TOL for H<sub>2</sub>-TPP have value 630 ns, for Mg-TPP – 580 ns, for Zn-TPP – 570 ns, while in case of Pd-TPP and Pt-TPP the values  $\tau_T$  shows 340 and 250 ns, correspondingly. The above mentioned data evidently demonstrates the influence of the internal heavy atom effect on deactivation of triplet states in presence of atmospheric oxygen/

The phosphorescence lifetimes of M-TPP with phenyl rings were showed more bigger values than in the case of M-OEP at atmospheric molecular oxygen concentration. This effect can be attributed to the presence of four phenyl rings in the structure of the porphyrin macrocycle, leading to a decrease in triplet state quenching by molecular oxygen.

*The work was supported by the Grant No. F23ME032 BRFFI and partial support Project 3.03.10 program “Convergence 2025” and Project 1.8 GNTP “Photonics and Electronics for Innovation”.*

## References

- [1] Соловьев К.Н., Борисевич Е.А.. УФН, 2005, 175, 247–270.  
 [2] Старухин А.С., Романенко А.А., Плавский В.Ю. Оптика и спектр.. 2022, 130, 709–716.  
 [3] Starukhin A.S., Gorski A.V., Dobkovski Ya.Z. *Bull. Russ. Acad. Sci. Physics.* 2020, 84, 267–271.



# EFFECTS OF PERIPHERAL AND NONPERIPHERAL SUBSTITUTION AND DIFFERENT LINKER ATOMS TO THE PHOTOPHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CATIONIC INDIUM (III) PHTHALOCYANINES

**Ziminov A.V., Kiseleva A.U., Khotianovich D.V., Ramsh S.M.**

Saint Petersburg State Institute of Technology, 190013, St. Petersburg, Moskovsky pr. 26, Russia

E-mail: ziminov@inbox.ru

PDT is a promising method in terms of damaging tumor cells. The substituted metal phthalocyanines bearing nitrogen containing heterocyclic substituents could be used as photosensitizers for PDT due to their unique spectral properties [1]. In this paper the spectral characteristics of indium phthalocyanines containing pyrazole heterocycles were investigated. Variation of the position of the substituent (alpha- / beta-) or the linker atom (-S- / -O-) is aimed at enhancing the photosensitizer activity.

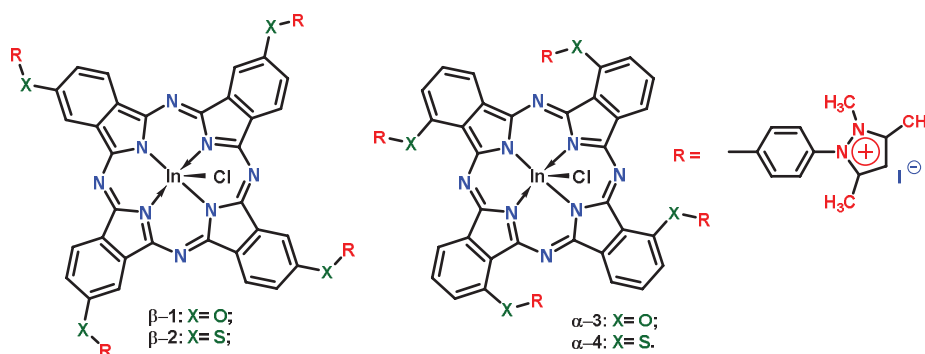


Fig. 1. Structure and UV absorption spectrum of ZnPc

**Table 1.** The photophysical and photochemical properties of the complexes i (1–4)

MPc	DMSO					WATER + TRITON TX-100				
	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	Log $\epsilon$	C, M	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{D}}$	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	Log $\epsilon$	C, M	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{D}}$
1	688	5.20	$8 \cdot 10^{-6}$	0.79	$3.28 \cdot 10^{-5}$	691	5.16	$11 \cdot 10^{-6}$	0.93	$48.9 \cdot 10^{-5}$
2	700	5.11	$11 \cdot 10^{-6}$	0.78	$3.49 \cdot 10^{-5}$	699	5.20	$9 \cdot 10^{-6}$	0.99	$12.5 \cdot 10^{-5}$
3	703	5.16	$9 \cdot 10^{-6}$	0.69	$1.05 \cdot 10^{-5}$	705	5.09	$12 \cdot 10^{-6}$	0.88	$25.4 \cdot 10^{-5}$
4	720	5.13	$12 \cdot 10^{-6}$	0.72	$0.66 \cdot 10^{-5}$	718	5.09	$12 \cdot 10^{-6}$	0.84	$63.7 \cdot 10^{-5}$

It was found that metal phthalocyanines exist as monomers with concentrations up to  $8\text{--}10 \cdot 10^{-6}$  M in DMSO and water with TX-100. The singlet oxygen quantum yields were determined by relative method with ZnPc and MB as references and photodestruction constants in DMSO and water were determined (Tab. 1). Thus, the novel cationic metal phthalocyanines showed good photochemical properties and could be potential photosensitizers for PDT applications.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment FSEN-2023-0002)*

## References

- [1] Ziminov A.V., Sidunets Y.A., Fundamensky V.S., Gurzhiy V.V., Ramsh S.M. // Inorg. Chim. Acta, 2020, Vol. 501, 119306.

# Содержание

## Пленарные доклады

<b>Белецкая И.П.</b> ПОРФИРИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ .....	4
<b>Горбунова Ю.Г.</b> МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОСНОВЫ ДЕЙСТВИЯ НАНОФОТОТЕРАНОСТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО РЯДА .....	5
<b>Кукушкин В.Ю.</b> Σ- И Π-ДЫРОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ .....	6
<b>Красновский А.А., Бендикс А.С., Ашихмин А.А., Москаленко А.А.</b> ОБНАРУЖЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ C <sub>40</sub> КАРОТИНОИДОВ БАКТЕРИЙ: МЕХАНИЗМЫ И ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ЧИСЛА СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ .....	7
<b>Лебедева Н.Ш., Сырбу С.А.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ИНАКТИВАЦИИ ПАТОГЕНОВ .....	8
<b>Мамардашвили Н.Ж.</b> ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ .....	9
<b>Burmistrov V.A., Trifonova I.P. , Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Semeikin A.S.</b> SUPRAMOLECULAR CHIRALITY OF <i>MESO</i> -TETRAARYLPORPHYRINS IN SOLUTIONS AND LIQUID CRYSTALS .....	10
<b>Grin M.A.</b> FUNCTIONALIZED DERIVATIVES OF NATURAL CHLORINS FOR THE CREATION OF THERANOSTICS IN MEDICINE .....	11
<b>Hailong Wang</b> CRYSTALLINE PORPHYRIN POROUS ORGANIC MATERIALS FOR ELUCIDATING THE RELATIONSHIP OF STRUCTURES AND PROPERTIES .....	12
<b>Jianzhuang Jiang</b> TETRAPYRROLE-BASED COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS AND BEYOND .....	13

<b>Kang Wang</b> FUNCTIONAL COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR EFFICIENT ION STORAGE .....	14
<b>Kruk M.M., Gladkov L.L., Klenitsky D.V.</b> PYRROLE NITROGENS PYRAMIDALIZATION IN MACROHETEROCYCLES: EXAMPLES, SIGNIFICANCE AND PROSPECTS FOR USE.....	15
<b>Weihua Zhu</b> SURFACE ENGINEERING OF CO <sup>II</sup> PORPHYRINS/CO <sup>III</sup> CORROLES TOWARDS ENHANCED ELECTROCATALYTIC WATER SPLITTING .....	16
<b>Xu Liang and Weihua Zhu</b> RATIONAL DESIGN OF M-N-C CATALYSTS FOR OVERALL WATER SPLITTING AND NITROGEN REDUCTIONS .....	17
<b>Zenkevich E.I., Scheinin V.B., Kulikova O.M.</b> HYBRID NANOASSEMBLIES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AGINS/ZNS AND PORPHYRINS: FORMATION PRINCIPLES, INTERFACE EFFECTS AND EXCITATION ENERGY RELAXATION PATHWAYS.....	18
<b>Zenkevich E.I., C. von Borczyskowski</b> PECULIARITIES OF PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER IN NANOASSEMBLIES CONTAINING PORPHYRIN MACROCYCLES .....	19

### Секционные доклады

<b>Базанов М.И., Березина Н.М.</b> ОСКАР ИОСИФОВИЧ КОЙФМАН И ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	21
<b>Белых Д.В.</b> ФОРМИРОВАНИЕ КАТИОННЫХ ГРУПП НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ .....	22
<b>Бычкова А.Н., Шишлова А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.</b> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ D- И F-МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОХРОМОФОР .....	23
<b>Деревеньков И.А., Осокин В.С., Макаров С.В.</b> РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕЗО-ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ КОРРИНОИДОВ .....	24



<b>Дубинина Т.В., Еремеев Р.О., Бурцев И.Д., Шibaева А.В., Сизов Л.Р., Филатова Н.В., Мумятова В.А., Рыбкин А.Ю., Кузьмин А.В., Милаева Е.Р.</b> ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУБФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА И ИХ АЗААНАЛОГОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ .....	25
<b>Дудкин С.В., Поливановская Д.А., Белова С.А., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю., Волошин Я.З.</b> ГИБРИДНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТО-ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(III) – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ ТИОАНИЗОЛА .....	26
<b>Зорин В.П., Коблов И.В., Каскех В., Кравченко И.Е., Зорина Т.Е.</b> ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ .....	27
<b>Киселев А.Н., Лебедев М.А., Сырбу С.А.</b> НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ГЕТЕРИЛПОРФИРИНОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ЗАДАЧ .....	28
<b>Козлов А.В., Сизов Л.Р., Рыбкин А.Ю., Филатова Н.В., Горячев Н.С.</b> РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В РЕАЛИЗАЦИИ ФОТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ I И II ТИПОВ .....	29
<b>Кузьмин И.А., Жабанов Ю.А.</b> ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ 5.10.15.20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-Х, 23-У ПОРФИРИНОВ (X=O ИЛИ S; Y=N ИЛИ S) .....	30
<b>Мамардашвили Г.М., Кайгородова Е.Ю.</b> МИЦЕЛЛЫ ИОНОГЕННЫХ ПАВ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ .....	31
<b>Мартынов А.Г.</b> СОВРЕМЕННЫЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ДИЗАЙНУ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ СВОЙСТВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ.....	32
<b>Марюшина А.В., Давыдов Е.В., Любимцев А.В.</b> ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ СПОНТАННОГО ПЛОСКОКЛЕТОЧНОГО РАКА РОТОВОЙ ПОЛОСТИ У ЖИВОТНЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА КОМПОЗИЦИИ БАКТЕРИОХЛОРИНА.....	33
<b>Пахомов Г.Л., Юнин П.А., Травкин В.В.</b> ОСОБЕННОСТИ РОСТА ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ХОЛОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ .....	34

<b>Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ .....	35
<b>Рыбкин А.Ю., Сизов Л.Р., Козлов А.В., Бондаренко С.Д., Филатова Н.В., Лапшина М.А., Мищенко Д.В., Курмаз С.В., Горячев Н.С.</b> НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И КРАСИТЕЛЕЙ PСAL И ФЕОФОРБИДА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОТЕРАНОСТИКИ .....	36
<b>Светцова А.В., Лебедев М.А., Киселев А.Н.</b> АФФИННОСТЬ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА К ТЕТРАКАТИОННЫМ ПОРФИРИНАМ.....	37
<b>Скоробогаткина И.А., Сырбу С.А., Лебедева Н.Ш.</b> РН – УПРАВЛЯЕМАЯ САМОАССОЦИАЦИЯ 5-[4'-(1'',3''-БЕНЗООКСАЗОЛ-2''- ИЛ)ФЕНИЛ]-10,15,20-ТРИС(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА .....	38
<b>Соловьева Е.В., Смирнов А.А., Солдатова Д.А., Шмакова А.В., Тыщенко А.А., Лукьянов Д.А., Конев С.А., Поволоцкий А.В.</b> МОЛЕКУЛЯРНО-ПЛАЗМОННЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА .....	39
<b>Тулаева Л.А., Кучин А.В., Белых Д.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ФИТОЛА ИЗ ФЕОФИТИНА А .....	40
<b>Юрина Е.С., Лебедева Н.Ш., Сырбу С.А.</b> НОВАЯ СТРАТЕГИЯ ОСАЖДЕНИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО КАТИОННОГО ПОРФИРИНА .....	41
<b>Якубов М.Р.</b> ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ .....	42
<b>Antina L.A., Kalinkina V.A., Kalyagin A.A., Berezin M.B., Antina E.V.</b> HYDROPHOBIC BODIPY PHOTSENSITIZERS AND THEIR WATER-SOLUBLE FORMS BASED ON PLURONIC® MICELLES .....	43
<b>Belyakova E.Yu., Ereemeeva Yu.V., Guseva G.B., Antina E.V.</b> DIIODO-SUBSTITUTED <i>MESO</i> -BODIPY ESTERS AS EFFECTIVE PHOTSENSITIZERS .....	44
<b>Berezin D.B., Kustov A.V., Morshnev P.K., Zorin V.P., Zorina T.E., Abramova O.B.</b> STRATEGY FOR DEVELOPING A PROMISING PHOTSENSITIZER: FROM MOLECULAR DESIGN TO CLINICAL TRIALS .....	45
<b>Bragina N.A., Savelyeva I.O., Krumkacheva O.A., Zhdanova K.A.</b> BIOMEDICAL CAPABILITY OF AMPHIPHILIC PORPHYRINS WITH PYRIDYL MOEITIES .....	46

<b>Chachkov D.V., Mikhailov O.V.</b> STABILIZATION OF HIGHER 3D ELEMENT OXIDATION STATES WITH THE PARTICIPATION OF PORPHYRAZINE AND ITS ANALOGUES: QUANTUM CHEMICAL DESIGN.....	47
<b>Chufarin A.E., Skvortsov I.A., Lazovskiy D.A., Stuzhin P.A.</b> OCTACARBOXY TETRAPYRAZINOPORPHYRAZINE AS PERSPECTIVE BUILDING BLOCKS FOR METAL-ORGANIC FRAMEWORKS .....	48
<b>Dogadaeva S.A., Kalyagin A.A., Ksenofontov A.A., Antina L.A., Berezin M.B., Antina E.V.</b> (BR) <sub>2</sub> -BODIPY PHOTSENSITIZERS: INFLUENCE OF FUNCTIONALIZATION FEATURES ON PHOTOPHYSICAL, PHOTOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND AGGREGATION BEHAVIOR IN SOLUTIONS .....	49
<b>Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Konarev D.V.</b> COORDINATION COMPLEXES OF METAL PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES .....	50
<b>Fazlyeva A.M., Skvortsov I.A., Stuzhin P.A.</b> SYNTHESIS OF FIRST DIAZATRIPIYRRINS BY DEBORYLATION AND RING- OPENING OF BORON(III) SUBPORPHYRAZINES .....	51
<b>Finogenov D.N., Faraonov M.A., Kopylova A.S., Mack J., Zhabanov Yu.A., Stuzhin P.A.</b> PERHALOGENATED TPYZPZS AND PCS AS PERSPECTIVE COMPOUNDS IN VARIOUS APPLICATIONS .....	52
<b>Girichev G.V., Giricheva N.I.</b> MOLECULAR STRUCTURE OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON PYRROLE AND ISOINDOLE: GAS VERSUS CRYSTAL.....	53
<b>Ibragimova A.A., Tolbin A.Yu.</b> A NEW METHOD FOR STUDYING DYE AGGREGATION ON AN EXAMPLE OF 2-HYDROXYPHTHALOCYANINES .....	54
<b>Islyaikin M.K.</b> EXPANDED PORPHYRINOIDS – CASE OF HEMIHEXAPHYRAZINES. SYNTHESIS, STRUCTURE, OUTSTANDING COORDINATION FEATURES, POTENTIAL APPLICATIONS.....	55
<b>Ivanova S.S., Rychikhina E.D., Stuzhin P.A.</b> COMPARATIVE STUDY OF SILICON(IV) COMPLEXES WITH PORPHYRAZINE AND CORROLAZINE MACROCYCLES .....	56

<b>Klapshina L.G., Lermontova S.A., Cherkasov A.V., Arsenyev M.V., Yudintsev A.V., Grigoryev I.S., Lyubova T.S., Shilyagina N.Yu., Balalaeva I.V., and Piskunov A.V.</b> NOVEL RIGIDOCROMIC AND ANTI-KASHA DUAL EMISSION FLUOROPHORES BASED ON D- $\Pi$ -A DYADS AS THE PROMISING MATERIALS FOR POTENTIAL APPLICATIONS RANGING FROM OPTOELECTRONICS AND OPTICAL SENSING TO BIOPHOTONICS AND MEDICINE .....	57
<b>Konarev D.V., Faraonov M.A., Nazarov D.I., Shestakov A.F.</b> DESIGN OF MAGNETIC ASSEMBLIES BASED ON METALLOMACROCYCLES .....	58
<b>Kovkova U.P., Stuzhin P.A.</b> LOW-SYMMETRY PYRAZINE ANALOGUES OF PERIPHERALLY CHLORINATED SUBPHTHALOCYANINE.....	59
<b>Kustov A.V., Bykova A.V., Tychkova N.A., Privalov O.A., Strelnikov A.I., Koifman O.I.</b> ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY WITH THE CHLORIN-TYPE PHOTOSENSITIZERS IN THE IVANOVO REGION: ACHIEVEMENTS, PROBLEMS, OUTLOOKS .....	60
<b>Lazovskiy D.A., Danilenko A.A., Migal N.A., Stuzhin P.A.</b> PHOSPHORUS(V) PORPHYRAZINE, DERIVED CORROLAZINES AND DIAZATRIPIRRINE COMOPLEXES: SPECTRAL AND SENSOR PROPERTIES .....	61
<b>Lomova T.N.</b> MOLYBDENUM(V) PORPHYRINS FOR PRACTICAL APPLICATIONS .....	62
<b>Maiorova L.A., Petrova M.V., Ageeva T.A., Semeikin A.S.</b> SELF-ASSEMBLY OF TETRAPYRROLES AT INTERFACES.....	63
<b>Mozgova V.A., Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Gruzdev M.S., Chervonova U.V., Gostev F.E., Shelaev I.V., Lomova T.N.</b> OCTACARBAZOLE-SUBSTITUTED COBALT(II), ZINC(II) AND MANGANESE(III) PHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES, AND REACTIVITY.....	64
<b>Nazarov D.I., Faraonov M.A., Konarev D.V.</b> BINUCLEAR COORDINATION ASSEMBLIES OF METAL TETRAPHENYLPORPHYRINS: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES .....	65
<b>Nikitin I.A., Popkov A.D., Skvortsov I.A., Stuzhin P.A.</b> DFT AND TD DFT STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF OXODIBORON(III) TERT-BUTYL PHTHALOCYANINE.....	66

<b>Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Jankovic P., Fedotova E.A., Gribova G.P., Nyuchev A.V., Fedorov A.Yu.</b> PHOTO- AND ENZYMATILYCALLY- CLEAVABLE WATER-SOLUBLE CONJUGATES OF NATURAL AND SYNTHETIC PORPHYRINS FOR COMBINED PHOTODYNAMIC AND TARGETED THERAPY.....	67
<b>Ostroverkhov P.V., Plotnikova E.A., Shelyagina A.P., Medvedev D.Yu., Luneva K.V., Durnev D.A., Dyachkova A.Yu., Borzhitskaya E.O. and Grin M.A.</b> CONJUGATES OF NATURAL CHLORINS WITH ANTITUMOR DRUGS FOR POLYTHERAPY IN ONCOLOGY.....	68
<b>Panchenko P.A., Grin M.A., Fedorova O.A., Pavlova M.A., Jonusauskas G., Feofanov A.V.</b> NAPHTHALIMIDE-BASED BICHRMOPHORIC SYSTEMS FOR FLUORESCENCE IMAGING .....	69
<b>Pushkarev V.E., Starikov A.S., Borodachev A.V., Simakov A.O., Tarakanov P.A., Kalashnikov V.V., Dubinina T.V.</b> PROSPECTS FOR CYCL[3.2.2]AZINES AS THE BASIS FOR II-EXTENDED SYSTEMS.....	70
<b>Rychikhina E.D., Ivanova S.S., Stuzhin P.A.</b> SI(IV) COMPLEXES OF PORPHYRAZINE AND CORROLAZINE WITH PYRAZINE-ANNULATED RINGS .....	71
<b>Sarvin I.A., Erzunov D.A., Vashurin A.S.</b> INVESTIGATION OF SPECTRAL-LUMINISCENT PROPERTIES OF MG AND ZN WITH PHTHALOCYANINE COMPLEXES CONTAINING PIPERAZINE FRAGMENTS IN THE CONTAINMENT .....	72
<b>Sheinin V.B., Kulikova O.M.</b> ACID-BASE IONIZATION OF PS CHLORIN E6: THE EFFECT OF PH ON OPTICAL SPECTRA, $P_{OCT/PBS}$ AND $^1O_2$ GENERATION .....	73
<b>Shkirdova A.O., Ershov A.K., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A.</b> FORMYL, VINYL, AND ETHYNYL PORPHYRINS: ESSENTIAL BUILDING BLOCKS FOR NOVEL MESO-FUNCTIONALIZED TETRAPYRROLE DERIVATIVES.....	74
<b>Skvortsov I.A., Chufarin A.E., Zaitsev M.V., Filatova E.O., Birin K.P., Kalyagin A.A., Stuzhin P.A.</b> SUBPHTHALOCYANINES, THEIR ANALOGS AND HYBRIDS AS FLUORESCENT ACIDITY SWITCHERS AND PERSPECTIVE PHOTOCATALYSTS .....	75
<b>Stuzhin P.A.</b> HALOGENATED SUBPORPHYRAZINES .....	76



<b>Suvorov N.V., Vasilchikov I.M., Balyabina I.I., Bagatelia Z.T., Diachkova E.Yu., Shchelkova V.V., Vasil'ev Yu.L., Grin M.A.</b> DEVELOPMENT OF CATIONIC PHOTSENSITIZERS BASED ON CHLOROPHYLL DERIVATIVES FOR ANTIMICROBIAL PHOTODYNAMIC THERAPY .....	77
<b>Tarakanov P.A., Kozlov A.V., Simakov A.O., Kalashnikov V.V., Goryachev N.S., Pushkarev V.E.</b> ANTI-KASHA EFFECT IN LOW-SYMMETRY PORPHYRAZINES.....	78
<b>Tikhonov S.I., Fadeeva A.D., Do T.M.L., Karotkevich E.I., Podplutova E.A., Grin M.A.</b> DESIGN AND DEVELOPMENT OF NEW PHOTSENSITIZERS AND ONCO- TARGETS INHIBITORS BASED ON AMINOXYBENZENES .....	79
<b>Volostnykh M.V., Enakieva Yu.Yu., Kirakosyan G.A., Grigoriev M.S., Stuzhin P.A., Gorbunova Yu.G.</b> DIPHOSPHORYLATED PYRAZINES: UNCOMMON SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES .....	80
<b>Yucheng Jin, Hailong Wang, Jianzhuang Jiang</b> METALLOPHTHALOCYANINE BASED CRYSTALLINE MATERIALS FOR CATALYTIC PERFORMANCE .....	81
<b>Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu., Suharev V.S., Zaitsev M.V., Koifman O.I.</b> COORDINATION AND REDOX PROPERTIES OF DIMERIC TETRAPYRROLE MACROCYCLIC COMPLEXES OF TRANSITION METALS .....	82
<b>Zakharov N.S., Oskin P.V., Rumyantseva V.D.</b> 5,10,15,20-TETRAKIS(4-HYDROXYPHENYL)-PORPHYRIN COMPLEX POLYMER COMPOUND WITH IRON (II) AS AN ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REDUCTION .....	83
<b>Zhabanov Yu.A., Eroshin A.V., Otlyotov A.A., Kuzmin I.A., Shlykov S.A., Ryzhov I.V., Vyalkin D.A., Kurochkin I.Yu., Pogonin A.E. and Girichev G.V.</b> MOLECULAR STRUCTURE OF MACROCYCLES PROMISING FOR ORGANIC ELECTRONICS .....	84
<b>Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Bortnevskaya Y.S., Usanev A.Y., Kitoroage O.O., Karpechenko N.Y., Nikolskaya E.D., Bragina N.A.</b> SYNTHETIC STRATEGIES TOWARDS EGFR-TARGETED CONJUGATES BASED ON AMPHIPHILIC MESO-ARYLPORPHYRINS AND ITS PHOTODYNAMIC ACTIVITY.....	85

## Стендовые доклады

- Белякова Е.Ю., Еремеева Ю.В., Гусева Г.Б.**  
ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ  $\text{VO}(\text{D}^n\text{P}^n\text{R}^n)_4$  КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ,  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРАНОСТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ: СИНТЕЗ,  
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФОТО-  
И pH-СТАБИЛЬНОСТЬ, ЛИПОФИЛЬНОСТЬ .....87
- Березина Н.М., Базанов М.И., Березин М.Б.**  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  $\text{VF}_2$ -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ  
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ .....88
- Вьялкин Д.А., Ерошин А.В., Финогенов Д.Н., Жабанов Ю.А.**  
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
ПОРФИРАЗИНОВ  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Ga}(\text{III})$ ,  $\text{In}(\text{III})$  И ИХ ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ С ПОМОЩЬЮ DFT И TDDFT МЕТОДОВ .....89
- Галочкина Н.Е., Шестакова Л.Н., Сороко С.С., Белотелов А.О.,  
Мальшакова М.В., Балалаева И.В., Шилягина Н.Ю., Белых Д.В.**  
НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
ХЛОРИНА  $\text{E}_6$  С ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ НА ПЕРИФЕРИИ  
МАКРОЦИКЛА .....90
- Гусев А.С., Кишалова М.В., Любимцев А.В.**  
СИНТЕЗ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ .....91
- Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Погонин А.Е., Гиричев Г.В.**  
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА И ЕГО  
КОМПЛЕКСА С ПАЛЛАДИЕМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ  
И ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ .....92
- Замай Г.С., Кириченко Д.А., Кастюк М.Р., Иванова Д.А., Белошедова У.В.,  
Кошманова А.А., Замай Т.Н., Кичкайло А.С., Любимцев А.В.**  
ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ РАКОВЫХ КЛЕТОК С ПОМОЩЬЮ  
КОМПОЗИЦИИ БАКТЕРИОХЛОРИНА .....93
- Кириченко Д.А., Замай Г.С., Замай Т.Н., Кичкайло А.С., Кошманова А.А.,  
Лузан Н.А., Росинский С.В., Крат А.В., Сидоров С.А., Зуков Р.А., Любимцев А.В.**  
ИНТРАОПЕРАЦИОННОЕ ОКРАШИВАНИЕ РАКА ЛЕГКОГО С ПОМОЩЬЮ  
ФОТОДИТАЗИНА, ИНКАПСУЛИРОВАННОГО В ЛИПОСОМЫ  
И МОДИФИЦИРОВАННОГО АПТАМЕРОМ LC17 .....94
- Князева А.А., Петрова У.А., Жабанов Ю.А., Ерошин А.В.**  
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКТА(4-  
ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА  
С  $\text{Ga}(\text{III})$  .....95

<b>Кузьмина А.А., Новиков И.В., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А.</b> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ЭФИРОВ ХЛОРИНА E6 И ИХ Ni КОМПЛЕКСОВ..	96
<b>Курочкин И.Ю., Гиричев Г.В.</b> КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ 1,2-ДИФЕНОКСИЭТАНА .....	97
<b>Новиков И.В., Кулёв В.А., Агеева Т.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ И МОЛЬНОЙ ДОЛИ КАТАЛИЗАТОРА.....	98
<b>Погонин А.Е., Курочкин И.Ю., Абиева Ф.А., Малясова А.С.</b> МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ АЗО-КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛА.....	99
<b>Полетаева У.В., Куликова О.М., Шейнин В.Б.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,10,15,20-(ТЕТРА-N,N,N-ТРИМЕТИЛ-4-АМИНОФЕНИЛ) ПОРФИРИНА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА С БИОАКТИВНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ И КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ	100
<b>Рочева Т.К., Белых Д.В.</b> ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОТОПОРФИРИНА IX С ФРАГМЕНТАМИ ЭТАНОЛАМИНА И ЭТИЛЕНДИАМИНА .....	101
<b>Худяева И.С., Белых Н.Д., Березин Д.Б., Кустов А.В., Белых Д.В.</b> СИНТЕЗ КОНЬЮГАТА И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТИОННОГО ПРОИЗВОДНОГО ХЛОРИНА E <sub>6</sub> С ДИОКСИДИНОМ .....	102
<b>Худяева И.С., Белых Н.Д., Пылина Я.И., Белых Е.С., Каримов Д.Р., Березин Д.Б., Белых Д.В.</b> КОНЬЮГАТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА A С L-АРГИНИНОМ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ .....	103
<b>Шилов И.В., Печникова Н.Л., Коробова В.Д., Агеева Т.А.</b> ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ .....	104
<b>Berezin D.B., Bondareva T.V., Skvortsov I.A., Batov D.V., Shukhto O.V., Kustov A.V.</b> FLUORESCENCE QUENCHING MECHANISM OF CHARGED CHLORIN PHOTOSENSITIZERS IN MICELLAR AQUEOUS SOLUTIONS OF TWEEN 80.	105
<b>Berezin D.B., Likhonina A.E., Krest'yaninov M.A., Petrova D.V., Semeykin A.S., Mamardashvili N.Zh.</b> THERMAL STABILITY AND ACID-BASE PROPERTIES OF B-ALKYLSUBSTITUTED SAPPHYRIN DICATIONIC SALTS .....	106

<b>Berezin D.B., Palamar A.V., Gunin V.A., Morshnev P.K., Shukhto O.V., Kustov A.V.</b> DYE INDOCYANINE GREEN NEW: PHOTOPHYSICAL PROPERTIES, AGGREGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS AND CARRIERS INTERACTIONS..	107
<b>Berezin D.B., Morshnev P.K., Venediktov E.A., Belykh D.V., Kustov A.V.</b> INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER AND PHOTOPHYSICAL FEATURES OF CHLORIN-DIOXIDINE CONJUGATES .....	108
<b>Bukreeva T.V., Pallaeva T.N., Maiorova L.A.</b> DERIVATIVES OF VITAMIN B <sub>12</sub> IN PROTEIN CARRIERS .....	109
<b>Faraonov M.A., Romanenko N.R., Konarev D.V.</b> CRYSTALLINE COMPLEXES BASED ON REDUCED COPPER (II) PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT DEGREE OF FLUORINATION .....	110
<b>Ivanova S.S., Chernyshova D., Stuzhin P.A.</b> ZINC(II) COMPLEXES OF 4-CARBOXYPHENYL SUBSTITUTED PORPHYRAZINE AND ITS ESTER .....	111
<b>Kishalova M.B., Lyubimtsev A.V., Maiorova L.A.</b> FORMATION OF HYDROXYLATED BACTERIOCHLORIN AND CHLORIN DERIVATIVES AT INTERFACES .....	112
<b>Kulikova O.M., Sheinin V.B.</b> NANOCONJUGATES OF ZN(X-MEPY <sup>+</sup> ) <sub>4</sub> PS WITH AGINS <sub>2</sub> /ZNS/GS <sup>+/-</sup> QDS <sup>578</sup> : SYNTHESIS, STRUCTURE, <sup>1</sup> O <sub>2</sub> GENERATION .....	113
<b>Kustov A.V., Morshnev P.K., Venediktov E.A., Kukushkina N.V., Belykh D.V., Berezin D.B.</b> GENERATION OF SINGLETOXYGEN BY THE CHLORIN-TYPE PHOTOSENSITIZERS IN AN AQUEOUS AND LIPID-LIKE ENVIRONMENT....	114
<b>Lapshina D.A., Skvortsov I.A., Stuzhin P.A.</b> BORON (III) SUBPHTHALOCYANINES WITH CARBOXYLIC GROUPS IN THE AXIAL POSITION AND THEIR IMPREGNATION ON GRAPHITIC CARBON NITRIDE .....	115
<b>Loukhina I.V., Startseva O.M., Belykh D.V.</b> SYNTHESIS OF HYDROPHILIZED DIMERIC DERIVATIVES OF CHLORIN E <sub>6</sub> AND THEIR INTERACTION WITH LAYERED MAGNESIUM SILICATE .....	116
<b>Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N.</b> REACTIONS OF MOLYBDENUM(V) PORPHYRINS WITH FULLERENE- CONTAINING BASES AND PROPERTIES OF THE FORMED DYADS.....	117
<b>Maiorova L.A., Gromov A.N., Sorokin A.V.</b> NANOSTRUCTURED MONOLAYERS AND LANGMUIR-SCHAEFER FILMS OF COBALT PHTHALOCYANINE.....	118

<b>Mozgova V.A., Elkhovikova A.A., Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Shelaev I.V., Gostev F.E., Lomova T.N.</b> THE STUDY OF AXIAL IMIDAZOLE BEARING LIGANDS EFFECTS ON THE PROPERTIES OF CHLORO(OCTAETHYLPORPHINATO)MANGANESE(III) IN THE GROUND AND EXCITED STATE.....	119
<b>Ning Li, Kang Wang, and Jianzhuang Jiang</b> METAL PHTHALOCYANINEFRAMEWORKS FOR SYNERGISTIC AND EFFICIENT ELECTROCATALYTIC-C-N COUPLING FOR UREA PRODUCTION .....	120
<b>Pichuzkin E.S., Tarakanov P.A.</b> DEVELOPMENT OF NEW PHOTOSENSITIZERS BASED ON 1,4-DIAZEPI NOTRIBENZOPORPHYRAZINATES: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES.....	121
<b>Qingmei Xu, Tingting Sun, and Jianzhuang Jiang</b> BIPOLAR-TYPE COVALENT ORGANIC FRAMEWORK ON CARBON NANOTUBES WITH ENHANCED DENSITY OF REDOX-ACTIVE SITES FOR HIGH-PERFORMANCE LITHIUM-ION BATTERIES .....	122
<b>Sucharev V.S., Filatova E.S., Berdisheva V.D., Berdisheva E.D., Zdanovich S.A., Zaitseva S.V.</b> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF M-NITRIDO- AND M-CARBIDODIMER HETEROMETALLIC HOMO/HETEROLEPTIC MACROHETEROCYCLIC COMPLEXES .....	123
<b>Tianyu Zheng, Tingting Sun, Jianzhuang Jiang</b> NANOSTRUCTURALLY ENGINEERING COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR BOOSTING CO <sub>2</sub> PHOTOREDUCTION.....	124
<b>Xiaoning Zhan, Dongdong Qi, Jianzhuang Jiang</b> GENERAL DESIGN STRATEGY OF ANTI-AROMATIC PORPHYRINOIDS.....	125
<b>Xu Ding, Yucheng Jin, Hailong Wang, Dongdong Qi</b> MOLECULAR MODIFICATION OF PLANAR FOUR-COORDINATED COBALT ACTIVE SITE FOR THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY .....	126
<b>Zhixin Liu, Wenbo Liu, Yanbin Chen, Xiya Yang, Yikuan Liu, Yucheng Jin, Qingmei Xu, Dongdong Qi, Kang Wang, Yihan Zhu, and Jianzhuang Jiang</b> UNPRECEDENTED PLANAR-SQUARE SiO <sub>4</sub> -MOIETY CONNECTED 2D COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR ANODIC POTASSIUM ION STORAGE .....	127



**Стендовые доклады  
(заочное участие)**

- Белов Д.А.**  
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ С НЕФТЯНЫМИ ПОРФИРИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ..... 129
- Березина Н.М., Базанов М.И., Березина Г.Р., Любимова Т.В., Семейкин А.С.**  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОГИДРОКОРРИНОВ ..... 130
- Ганина О.Г., Бондаренко Г.Н., Косов А.Д., Белецкая И.П.**  
МЕДНЫЕ И ЦИНКОВЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ CO<sub>2</sub> К ЭПОКСИДАМ ..... 131
- Замай Т.Н., Кастюк М.Р., Иванова Д.А., Белошедова У.В., Замай Г.С.,  
Кошманова А.А., Томилин Ф.Н., Чулкова Т.Г., Якиманский А.В., Кичкайло А.С.**  
АДРЕСНАЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ КЛЕТОК РАКА ЛЕГКОГО  
С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИНА E6, МОДИФИЦИРОВАННОГО АПТАМЕРОМ LC17 .. 132
- Зорина Т.Е., Ермилова Т.И., Коблов И.В., Кравченко И.Е., Шман Т.В., Кустов  
А.В., Березин Д.Б., Зорин В.П.**  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
НОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ  
ХЛОРИНА E6..... 133
- Кузьмина Н.С., Федотова Е.А., Грибова Г.П., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.**  
СИНТЕЗ ФОТОРАСЩЕПЛЯЕМЫХ КОНЪЮГАТОВ НА ОСНОВЕ  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА МЕЗО-МЕТИЛ-ВОДИРУ И РАЗЛИЧНЫХ  
ЦИТОСТАТИКОВ ..... 134
- Likhonina A.E., Mamardashvili N.Z.**  
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИПИРИДИЛПОРФИРИНА  
НА ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ..... 135
- Осипова А.М., Белых Д.В.**  
ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭКЗОЦИКЛА МЕТИФЕОФОРБИДА  
А И ФЕОФИТИНА А ..... 136
- Петухова Е.А., Данилова Е.А.**  
НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ..... 137
- Чижова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.**  
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ CU(II)-  
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ ..... 138

<b>Харитонов А.Ю., Махонько А.А., Смирнова А.Е., Дениева З.Г., Константинова А.Н., Варламова Е.А., Батищев О.В.</b> ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ С ЭТОКСИАКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ЦЕЛОСТНОСТЬ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ БАКТЕРИИ <i>ESCHERICHIA COLI</i> T-61 .....	139
<b>Bondarenko S.D., Tarakanov P.A., Allayarova U.Yu., Mishchenko D.V.</b> STUDY OF NEW PORPHYRAZINES WITH ANNELATED 1,4-DIAZEPINE HETEROCYCLES FOR THERAPY AND DIAGNOSIS OF ONCOLOGICAL DISEASES .....	140
<b>Chesnokova I.P., Gruznova O.A., Gruznov D.V., Popov N.I., Shcherbakova G.S., Shuteeva E.N., Konyashkina A.V., Lobanov A.V.</b> INCORPORATION OF CHLOROPHYLL INTO POLYMER MATRICES AND STUDY OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF THE OBTAINED FORMS .....	141
<b>Derkacheva A.S., Ziminov A.V.</b> INVESTIGATION OF INFLUENCE OF META-(1- <i>H</i> -TETRAZOL-5-YL) PHENOXY- GROUPS POSITION ON PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL ANIONIC METAL PHTHALOCYANINES .....	142
<b>Fadeeva A.D., Tikhonov S.I., Green M.A.</b> NATURAL CHLORINES MODIFIED BY AMINOOXYBENZENES FOR THERANOSTICS OF ONCOLOGICAL DISEASES .....	143
<b>Faraonov M.A., Romanenko N.R., Konarev D.V.</b> CRYSTALLINE COMPLEXES BASED ON REDUCED COPPER (II) PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT DEGREE OF FLUORINATION .....	144
<b>Fedotova M.K., Khrenova A.A., Brazdnikova U.V., Grin M.A.</b> CHLORINE-CYCLEN CONJUGATE AS A MULTIFUNCTIONAL PLATFORM FOR NUCLEAR MEDICINE AGENTS.....	145
<b>Forsova K.A., Khotianovich D.V., Nikolskaia I.S., Ziminov A.V.</b> INVESTIGATION OF SPECTRAL PROPERTIES OF CATIONIC ZINC PHTHALOCYANINE BEARING 4-(1,3,4,5-TETRAMETHYL-1 <i>H</i> -IMIDAZOLE-2- YL)PHENOXY SUBSTITUENTS .....	146
<b>Gradova M.A., Gradov O.V., Nikolskaya E.D., Startseva O.M., Belykh D.V.</b> PHOTOCHEMICAL ACTIVITY OF PYROPHEOPHORBIDE-A 17-DIETHYLENE GLYCOL ESTER UPON COMPLEX FORMATION WITH POLYVINYL ALCOHOL .....	147
<b>Jankovic P., Otvagin V.F., Nyuchev A.V. and Fedorov A.Yu.</b> TARGETED DELIVERY OF CHLORIN- <i>E</i> <sub>6</sub> PHOTOSENSITIZER TO TUMOR CELLS USING BIOORTHOGONAL INVERSED ELECTRON DEMAND DIELS- ALDER REACTION – DESIGN AND APPLICATION.....	148

<b>Levchenko I.N., Pankratov V.S., Vladimirov G.K., Levchenko A.A., Volodyaev I.V.</b> STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PORPHYRIN RING WITHIN CYTOCHROME C WITH CARDIOLIPIN BY COUMARIN-ACTIVATED C <sub>334</sub> CHEMILUMINESCENCE UNDER THE ACTION OF A HETEROGENEOUS CATALYST.....	149
<b>Levchenko I.N., Pankratov V.S., Vladimirov G.K., Levchenko A.A., Volodyaev I.V.</b> STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PORPHYRIN RING WITHIN THE CYTOCHROME C-CARDIOLIPIN-ACTIVATED COUMARIN C <sub>525</sub> CHEMILUMINESCENCE UNDER THE ACTION OF THE COMPLEX .....	150
<b>Martirosyan G.G., Hovhannisyan A.A., Aleksanyan A.X., Harutyunyan L.S. and Iretskii A.V.</b> OXYGEN ATOM TRANSFER FROM NITRITE AND NITRATE PROMOTED BY METAL-PORPHYRINS IN THE SOLID STATE.....	151
<b>Petrova D.V., Fedotova A.E., Jankovic P., Gribova G.P., Kuzmina N.S., Fedorov A.Yu., Otvagin V.F.</b> THE SYNTHESIS OF 10,20-DIPHENYL-5,15-DIS(4-TETRAZIDOPHENYL) PORPHYRIN.....	152
<b>Shtraus S.A., Ostroverkhov P.V., Kirin N.S., Grin M.A.</b> CONJUGATES OF NATURAL BACTERIOCHLORINS WITH ISONICOTINIC ACID HYDRAZIDE AND THEIR PLATINUM COMPLEXES FOR SELECTIVE ANTITUMOR THERAPY .....	153
<b>Sikorsky N.U., Ziminov A.V.</b> SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES FOR NOVEL ZINC (II) PHTHALOCYANINE BEARING 4-(3,5-BIS((3,5-DIMETHYL-1H- PYRAZOLE-1-YL)-METHYL)-4-METHYLPHENOXY) SUBSTITUENTS.....	154
<b>Starukhin A.S., Starukhin D.A., Il'in A.Yu.</b> MANIFESTATION OF SPIN-ORBITAL COUPLING UPON DEACTIVATION OF TRIPLET STATES OF PORPHYRINS IN THE PRESENCE OF MOLECULAR OXYGEN .....	155
<b>Zakharov N.S., Bortnevskaia Y.S., Shiryaev N.A., Gradova M.A., Karpechenko N.Y., Bragina N.A., Zhdanova K.A.</b> CONJUGATES OF A <sub>3</sub> B-TYPE MESO-ARYLPORPHYRINS WITH ERLOTINIB: DOCKING, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY .....	156
<b>Ziminov A.V., Kiseleva A.U., Khotianovich D.V., Ramsh S.M.</b> EFFECTS OF PERIPHERAL AND NONPERIPHERAL SUBSTITUTION AND DIFFERENT LINKER ATOMS TO THE PHOTOPHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CATIONIC INDIUM (III) PHTHALOCYANINES .....	157

## Author's index

- Abramova O.B. 45  
 Ageeva T.A. 63  
 Aleksandriiskii V.V. 10  
 Aleksanyan A.X. 151  
 Allayarova U.Yu. 140  
 Antina E.V. 43, 44, 49  
 Antina L.A. 43, 49  
 Arsenyev M.V. 57
- Bagatelia Z.T. 77  
 Balalaeva I.V. 57  
 Balyabina I.I. 77  
 Batov D.V. 105  
 Belyakova E.Yu. 44  
 Belykh D.V. 108, 114, 116, 147  
 Berdisheva E.D. 123  
 Berdisheva V.D. 123  
 Berezin D.B. 45, 105, 106, 107, 108, 114  
 Berezin M.B. 43, 49  
 Bichan N.G. 64, 119  
 Birin K.P. 75  
 Bondarenko S.D. 140  
 Bondareva T.V. 105  
 Borodachev A.V. 70  
 Bortnevskaya Y.S. 85, 156  
 Borzhitskaya E.O. 68  
 Bragina N.A. 46, 85, 156  
 Brazdnikova U.V. 145  
 Bukreeva T.V. 109  
 Burmistrov V.A. 10  
 Bykova A.V. 60
- Chachkov D.V. 47  
 Cherkasov A.V. 57  
 Chernyshova D. 111  
 Chervonova U.V. 64  
 Chesnokova I.P. 141  
 Chufarin A.E. 48, 75  
 C. von Borczyskowski 19
- Danilenko A.A. 61  
 Derkacheva A.S. 142  
 Diachkova E.Yu. 77  
 Dogadaeva S.A. 49  
 Dongdong Qi 125, 126, 127  
 Do T.M.L. 79  
 Dubinina T.V. 70  
 Durnev D.A. 68  
 Dyachkova A.Yu. 68
- Elkhovikova A.A. 119  
 Enakieva Yu.Yu. 80  
 Eremeeva Yu.V. 44  
 Eroshin A.V. 84  
 Ershov A.K. 74  
 Erzunov D.A. 72
- Fadeeva A.D. 79, 143  
 Faraonov M.A. 50, 52, 58, 65, 110, 144  
 Fazlyeva A.M. 51  
 Fedorova O.A. 69  
 Fedorov A.Yu. 67, 148, 152  
 Fedotova A.E. 152  
 Fedotova E.A. 67  
 Fedotova M.K. 145  
 Feofanov A.V. 69  
 Filatova E.O. 75  
 Filatova E.S. 123  
 Finogenov D.N. 52  
 Forsova K.A. 146
- Giricheva N.I. 53  
 Girichev G.V. 53, 84  
 Gladkov L.L. 15  
 Gorbunova Yu.G. 80  
 Goryachev N.S. 78  
 Gostev F.E. 64, 119  
 Gradova M.A. 147, 156  
 Gradov O.V. 147  
 Green M.A. 143  
 Gribova G.P. 67, 152  
 Grigoriev M.S. 80  
 Grigoryev I.S. 57  
 Grin M.A. 11, 68, 69, 77, 79, 145, 153  
 Gromov A.N. 118  
 Gruzdev M.S. 64  
 Gruznova O.A. 141  
 Gruznov D.V. 141  
 Gunin V.A. 107  
 Guseva G.B. 44
- Hailong Wang 12, 81, 126  
 Harutyunyan L.S. 151  
 Hovhannisyan A.A. 151
- Ibragimova A.A. 54  
 Il'in A.Yu. 155  
 Iretskii A.V. 151  
 Islyaikin M.K. 55  
 Ivanova S.S. 56, 71, 111
- Jankovic P. 67, 148, 152  
 Jianzhuang Jiang 13, 81, 120, 122, 124, 125, 127  
 Jonusauskas G. 69
- Kalashnikov V.V. 70, 78  
 Kalinkina V.A. 43  
 Kalyagin A.A. 43, 49, 75  
 Kang Wang 14, 120, 127  
 Karotkevich E.I. 79  
 Karpechenko N.Y. 85, 156  
 Khasanov S.S. 50  
 Khotianovich D.V. 146, 157  
 Khrenova A.A. 145  
 Kirakosyan G.A. 80  
 Kirin N.S. 153  
 Kiseleva A.U. 157  
 Kishalova M.B. 112  
 Kitoroage O.O. 85  
 Klapshina L.G. 57  
 Klenitsky D.V. 15  
 Koifman O.I. 60, 82  
 Konarev D.V. 50, 58, 65, 110, 144  
 Konyashkina A.V. 141  
 Kopylova A.S. 52  
 Kovkova U.P. 59  
 Kozlov A.V. 78  
 Krest'yaninov M.A. 106  
 Kruk M.M. 15  
 Krumkacheva O.A. 46  
 Ksenofontov A.A. 49  
 Kukushkina N.V. 114  
 Kulikova O.M. 73, 113  
 Kulikova O.M. 18  
 Kurochkin I.Yu. 84  
 Kustov A.V. 45, 60, 105, 107, 108, 114  
 Kuzmina N.S. 67, 152  
 Kuzmin A.V. 50  
 Kuzmin I.A. 84
- Lapshina D.A. 115  
 Lazovskiy D.A. 61  
 Lazovskiy D.A. 48  
 Lermontova S.A. 57  
 Levchenko A.A. 149, 150  
 Levchenko I.N. 149, 150  
 Likhonina A.E. 106, 135  
 Lobanov A.V. 141  
 Lomova T.N. 62, 64, 117, 119  
 Loukhina I.V. 116

- Luneva K.V. 68  
Lyubimtsev A.V. 112  
Lyubova T.S. 57
- Mack J. 52  
Maiorova L.A. 63, 109, 112, 118  
Mamardashvili N.Z. 135  
Mamardashvili N.Zh. 106  
Martirosyan G.G. 151  
Medvedev D.Yu. 68  
Migal N.A. 61  
Mikhailov O.V. 47  
Mishchenko D.V. 140  
Morshnev P.K. 45, 107, 108, 114  
Motorina E.V. 117  
Mozgova V.A. 64, 119
- Nazarov D.I. 58, 65  
Nikitin I.A. 66  
Nikolskaia I.S. 146  
Nikolskaya E.D. 85, 147  
Ning Li 120  
Novikov I.V. 10  
Nyuchev A.V. 67, 148
- Oskin P.V. 83  
Ostroverkhov P.V. 68, 153  
Otyotov A.A. 84  
Otvagin V.F. 67, 148, 152  
Ovchenkova E.N. 64, 117, 119
- Palamar A.V. 107  
Pallaeva T.N. 109  
Panchenko P.A. 69  
Pankratov V.S. 149, 150  
Pavlova M.A. 69  
Petrova D.V. 106, 152  
Petrova M.V. 63  
Pichuzkin E.S. 121  
Piskunov A.V. 57  
Plotnikova E.A. 68  
Podplutova E.A. 79  
Pogonin A.E. 84  
Popkov A.D. 66  
Popov N.I. 141
- Privalov O.A. 60  
Pushkarev V.E. 70, 78  
Qingmei Xu 122, 127
- Ramsh S.M. 157  
Romanenko N.R. 110, 144  
Rumyantseva V.D. 83  
Rychikhina E.D. 56, 71  
Ryzhov I.V. 84
- Sarvin I.A. 72  
Savelyeva I.O. 46, 85  
Scheinin V.B. 18  
Semeikin A.S. 10, 63  
Semeykin A.S. 106  
Shchelkova V.V. 77  
Shcherbakova G.S. 141  
Sheinin V.B. 73, 113  
Shelaev I.V. 64, 119  
Shelyagina A.P. 68  
Shestakov A.F. 58  
Shilyagina N.Yu. 57  
Shiryaev N.A. 156  
Shkirdova A.O. 74  
Shlykov S.A. 84  
Shtraus S.A. 153  
Shukhto O.V. 105, 107  
Shuteeva E.N. 141  
Sikorsky N.U. 154  
Simakov A.O. 70, 78  
Skvortsov I.A. 48, 51, 66, 75, 105, 115  
Sorokin A.V. 118  
Starikov A.S. 70  
Startseva O.M. 116, 147  
Starukhin A.S. 155  
Starukhin D.A. 155  
Strelnikov A.I. 60  
Stuzhin P.A. 48, 51, 52, 56, 59, 61, 66, 71, 75, 76, 80, 111, 115  
Sucharev V.S. 123  
Suharev V.S. 82  
Suvorov N.V. 77
- Tarakanov P.A. 121  
Tarakanov P.A. 70, 78, 140
- Tianyu Zheng 124  
Tikhonov S.I. 79, 143  
Tingting Sun 122, 124  
Tolbin A.Yu. 54  
Trifonov A. P. 10  
Tychkova N.A. 60  
Tyulyaeva E.Yu. 82  
Tyurin V.S. 74
- Usanev A.Y. 85
- Vashurin A.S. 72  
Vasilchikov I.M. 77  
Vasil'ev Yu.L. 77  
Venediktov E.A. 108, 114  
Vladimirov G.K. 149, 150  
Volodyaev I.V. 149, 150  
Volostnykh M.V. 80  
Vyalkin D.A. 84
- Weihua Zhu 16, 17  
Wenbo Liu 127
- Xiaoning Zhan 125  
Xiya Yang 127  
Xu Ding 126  
Xu Liang 17
- Yanbin Chen 127  
Yihan Zhu 127  
Yikuan Liu 127  
Yucheng Jin 81, 126, 127  
Yudintsev A.V. 57
- Zaitseva S.V. 82, 123  
Zaitsev M.V. 75, 82  
Zakharov N.S. 83, 156  
Zamilatskov I.A. 74  
Zdanovich S.A. 82, 123  
Zenkevich E.I. 18, 19  
Zhabanov Yu.A. 52, 84  
Zhdanova K.A. 46, 85, 156  
Zhixin Liu 127  
Ziminov A.V. 142, 146, 154, 157  
Zorina T.E. 45  
Zorin V.P. 45



## Авторский индекс

- Абиева Ф.А. 99  
 Агеева Т.А. 98, 104  
 Александрийский В.В. 96  
 Ашихмин А.А. 7
- Базанов М.И. 21, 88, 130  
 Балалаева И.В. 90  
 Батищев О.В. 139  
 Белецкая И.П. 4, 131  
 Белова С.А. 26  
 Белов Д.А. 129  
 Белотелов А.О. 90  
 Белошедова У.В. 93, 132  
 Белых Д.В. 22, 40, 90, 101, 102, 136  
 Белых Н.Д. 102  
 Белякова Е.Ю. 87  
 Бендиксис А.С. 7  
 Березина Г.Р. 130  
 Березина Н.М. 21, 88, 130  
 Березин Д.Б. 102, 133  
 Березин М.Б. 88  
 Бирин К.П. 26  
 Бондаренко Г.Н. 131  
 Бондаренко С.Д. 36  
 Бурмистров В.А. 96  
 Бурцев И.Д. 25  
 Бычкова А.Н. 23
- Варламова Е.А. 139  
 Вашурин А.С. 23  
 Волошин Я.З. 26  
 Вьялкин Д.А. 89
- Галочкина Н.Е. 90  
 Ганина О.Г. 131  
 Гиричев Г.В. 92, 97  
 Горбунова Ю.Г. 5  
 Горячев Н.С. 29, 36  
 Грибова Г.П. 134  
 Гусева Г.Б. 87  
 Гусев А.С. 91
- Давыдов Е.В. 33  
 Данилова Е.А. 137  
 Дениева З.Г. 139  
 Деревеньков И.А. 24  
 Дубинина Т.В. 25  
 Дудкин С.В. 26
- Еремеева Ю.В. 87  
 Еремеев Р.О. 25
- Ермилова Т.И. 133  
 Eroшин А.В. 89, 92, 95
- Жабанов Ю.А. 30, 89, 92, 95
- Замай Г.С. 93, 94, 132  
 Замай Т.Н. 93, 94, 132  
 Звездина С.В. 138  
 Зорина Т.Е. 27, 133  
 Зорин В.П. 27, 133  
 Зуков Р.А. 94
- Иванова Д.А. 93, 132
- Кайгородова Е.Ю. 31  
 Каскех В. 27  
 Кастюк М.Р. 93, 132  
 Кириченко Д.А. 93, 94  
 Киселев А.Н. 28, 37  
 Кичкайло А.С. 93, 94, 132  
 Кишалова М.В. 91  
 Князева А.А. 95  
 Коблов И.В. 27, 133  
 Козлов А.В. 29, 36  
 Конарев Д.В. 35  
 Конев С.А. 39  
 Константинова А.Н. 139  
 Коробова В.Д. 104  
 Косов А.Д. 131  
 Кошманова А.А. 93, 94, 132  
 Кравченко И.Е. 27, 133  
 Красновский А.А. 7  
 Крат А.В. 94  
 Кузьмина А.А. 96  
 Кузьмин А.В. 25  
 Кузьмина Н.С. 134  
 Кузьмин И.А. 30  
 Кукушкин В.Ю. 6  
 Кулёв В.А. 98  
 Куликова О.М. 100  
 Курмаз С.В. 36  
 Курочкин И.Ю. 97, 99  
 Кустов А.В. 102, 133  
 Кучин А.В. 40
- Лапшина М.А. 36  
 Лебедева Н.Ш. 8, 38, 41  
 Лебедев М.А. 28, 37  
 Лузан Н.А. 94  
 Лукьянов Д.А. 39  
 Любимова Т.В. 130  
 Любимцев А.В. 33, 91, 93, 94
- Макаров С.В. 24  
 Мальшакова М.В. 90  
 Малясова А.С. 99  
 Мамардашвили Г.М. 31  
 Мамардашвили Н.Ж. 9, 138  
 Мартынов А.Г. 32  
 Марюшина А.В. 33  
 Махонько А.А. 139  
 Милаева Е.Р. 25  
 Мищенко Д.В. 36  
 Москаленко А.А. 7  
 Мумятова В.А. 25
- Новиков И.В. 96, 98
- Осипова А.М. 136  
 Осокин В.С. 24  
 Отвагин В.Ф. 134
- Пахомов Г.Л. 34  
 Петрова У.А. 95  
 Петухова Е.А. 137  
 Печникова Н.Л. 104  
 Поволоцкий А.В. 39  
 Погонин А.Е. 92, 99  
 Полетаева У.В. 100  
 Поливановская Д.А. 26
- Романенко Н.Р. 35  
 Росинский С.В. 94  
 Рочева Т.К. 101  
 Рыбкин А.Ю. 25, 29, 36
- Светцова А.В. 37  
 Семейкин А.С. 130  
 Сидоров С.А. 94  
 Сизов Л.Р. 25, 29, 36  
 Скоробогаткина И.А. 38  
 Смирнов А.А. 39  
 Смирнова А.Е. 139  
 Солдатова Д.А. 39  
 Соловьева Е.В. 39  
 Сороко С.С. 90  
 Сырбу С.А. 8, 28, 38, 41
- Тихомирова Т.В. 23  
 Томилин Ф.Н. 132  
 Травкин В.В. 34  
 Тулаева Л.А. 40  
 Тыщенко А.А. 39
- Фараонов М.А. 35

Федоров А.Ю. 134  
Федотова Е.А. 134  
Филатова Н.В. 25, 29, 36  
Финогенов Д.Н. 89

Харитонов А.Ю. 139  
Худяева И.С. 102

Цивадзе А.Ю. 26

Чижова Н.В. 138  
Чулкова Т.Г. 132

Шейнин В.Б. 100  
Шестакова Л.Н. 90  
Шибеева А.В. 25  
Шилов И.В. 104  
Шилеегина Н.Ю. 90  
Шилова А.А. 23

Шмакова А.В. 39  
Шман Т.В. 133

Юнин П.А. 34  
Юрина Е.С. 41

Якиманский А.В. 132  
Якубов М.Р. 42