

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 Российской академии наук  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова

## XIV Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-14)

## XIII Школа молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений



# МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

29 июня – 4 июля 2022 г.

<https://conf.isuct.ru/ICPC14>

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 Российской академии наук  
Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева  
Академия Инженерных Наук им. А.М. Прохорова

**XIV Международная конференция  
«Синтез и применение порфиринов  
и их аналогов» (ICPC-14)**

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

29 июня – 4 июля 2021 года

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

Иваново  
2022

Материалы XIV Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-14) и XIII Школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. 29 июня – 4 июля 2022 г. Иваново: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2022. – 165 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов XIV Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-14) и XIII Школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, прошедших с 29 июня по 4 июля 2022 г. в Костромской области, деревне Кузьминка, санаторий «Серебряный плёс».

*Тезисы опубликованы в авторской редакции.*



# ОРГАНИЗАТОРЫ



**Министерство науки  
и высшего образования  
Российской Федерации**



**Российская  
академия наук**



**Ивановский  
государственный  
химико-технологический  
университет**



**ИХР РАН**

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



**Научно-исследовательский  
институт  
макрогетероциклических  
соединений ИГХТУ**



**Российское  
химическое общество  
им. Д.И. Менделеева**



**Академия  
инженерных наук  
им. А.М. Прохорова**



---

## СПОНСОРЫ



ХИМФАРСИНТЕЗ



СТРОЙПОЛИМЕР

# **Пленарные доклады**

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MS-ESI В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВ

**Белых Д.В.<sup>1</sup>, Патов С.А.<sup>1</sup>, Мальшакова М.В.<sup>1</sup>, Рочева Т.К.<sup>1</sup>,  
Старцева О.М.<sup>2</sup>, Худяева И.С.<sup>1</sup>, Груздев И.В.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия.

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

E-mail: belykh-dv@mail.ru.

В настоящее время при выполнении фундаментальных исследований и решении прикладных задач синтезируется огромное количество новых порфириновых соединений и их аналогов, причем синтез осуществляется как путем построения макроцикла из различных производных пиррола, так и при химической модификации природных макрогетероциклов, прежде всего хлорофилла *a* и гемина. Вне зависимости от способа синтеза и целей, с которыми этот синтез проводился, необходимо решить задачу исчерпывающего доказательства строения полученного соединения с использованием комплекса физико-химических методов. Неотъемлемой частью решения этой задачи является определение относительной молекулярной массы исследуемого соединения ( $M_r$ ). В настоящее время для определения  $M_r$  в большинстве случаев используется масс-спектрометрия. Использование масс-спектрометрии в сочетании с другими спектральными методами (ЯМР, UV-Vis, ИК спектроскопия, PCA), позволяет получить и другую полезную структурную информацию. Для исследования порфиринов и их аналогов методом масс-спектрометрии в той или иной степени используются все основные варианты ионизации, разработанные к настоящему времени (электронный удар (МС-ЭУ), химическая ионизация (МС-ХИ), бомбардировка быстрыми атомами (FAB-MS), матричная лазерная десорбционная ионизация, МЛДИ (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI), ионизация в электроспрее (Electrospray Ionization, ESI)). Основным и наиболее универсальным масс-спектрометрическим методом исследования порфиринов и их аналогов является МЛДИ. Метод ионизации в электроспрее (ESI) относительно редко используется для исследования порфириновых соединений. В то же время, использование MS-ESI позволяет решать задачи, решение которых затруднительно или невозможно при использовании других вариантов ионизации. Специфика этого метода ионизации накладывает определенные ограничения на его использование, и она обязательно должна учитываться при интерпретации полученных результатов. В настоящей работе коротко обсуждаются основные принципы ионизации в электроспрее (MS-ESI), на конкретных примерах продемонстрированы особенности использования MS-ESI в исследовании порфириновых соединений (прежде всего, для установления их строения), проанализированы преимущества этого метода ионизации, а также ограничения его применения.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. темы НИР 1021062211116-4-1.4.1. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*



# ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ФДТ И АФДТ

**Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Моршнеv Ф.К.<sup>1,2</sup>, Смирнова Н.Л.<sup>2</sup>, Зорин В.П.<sup>3</sup>,  
Зорина Т.Е.<sup>3</sup>, Кукушкина Н.В.<sup>1,2</sup>, Каримов Д.Р.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>4</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

<sup>4</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

E-mail: berezin@isuct.ru.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является универсальной методикой, применение которой позволяет малоинвазивно уничтожать не только опухоли (собственно ФДТ), но и очаги инфекции, вызванной патогенными бактериями, грибами, вирусами или паразитами (АФДТ) [1, 2]. В протяженном списке требований, предъявляемых к фотосенсибилизаторам (ФС), препаратам для ФДТ, можно выделить ключевые параметры, а именно, генерация активных форм кислорода (АФК), темновая (в том числе, острая) токсичность ФС и, что важно, определенное сочетание гидрофобности и гидрофильности (амфифильность) препаратов [3, 4]. Подходящий гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) препарата для ФДТ должен демонстрировать как ощутимую растворимость в водных растворах и биожидкостях, так и высокое сродство к липофильным мембранам клеток опухолей или патогенов. Это, в свою очередь, способствует повышению биодоступности, селективности накопления ФС в клетках, и, следовательно, эффективности процедуры ФДТ.

Одной из причин действенного связывания ФС с атипичными клетками является транспорт амфифильных, относительно гидрофобных молекул пигментов липопротеинами крови. Поэтому в структурном плане молекула ФС должна моделировать строение ПАВ, обладая выраженной гидрофобной и гидрофильной частями [1, 2, 5]. Существует несколько подходов к химической модификации изначально гидрофобных макрогетероциклических ФС, в частности, природных хлоринов: 1. введение катионных групп с целью создания более универсальных ФС как для ФДТ, так и для АФДТ [1, 2, 4, 5]; 2. внедрение неионогенных групп, приводящих к умеренному росту гидрофильности ФС; 3. синтез конъюгатов МГЦ с биомолекулами, интенсивно поглощаемыми опухолевыми клетками (сахара, аминокислоты и др.) [4]; 4. конъюгация хлориновых ФС с молекулами существующих препаратов антимикробного (АФДТ) и противоопухолевого (ФДТ) действия [1-3]. Последний подход позволяет конструировать препараты двойного действия, обладающие таргетной цито- и фоточитотоксичностью.

Результаты проведенных исследований обсуждаются в докладе.

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

## Литература

- [1] Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al., *Macroheterocycles*, **2020**, 13(4), 311–467.
- [2] Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. *Dyes Pigm.*, **2020**, 173, 107948.
- [3] Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. *J. Chem. Thermodyn.*, **2017**, 115, 302–306.
- [4] Kustov A.V., Morshnev P.K., Kukushkina N.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Karimov D.R., Shukhto O.V., Kustova T.V., Belykh D.V. et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 5294.
- [5] Pylina Ya.I., Khudyaeva I.S., Startseva O.M., Shadrin D.M., Shevchenko O.G., Belykh D.V., Velegzhaninov I.O., Kukushkina N.V., Berezin D.B. *Macroheterocycles*. **2021**, 14, 317–322.

# НЕОБЫЧНАЯ ХИМИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА

Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

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

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

Тетрапиррольные макроциклические соединения и координационные соединения на их основе, являясь основой многих природных процессов давно нашли свое лидирующее место в науке, материаловедении и современных технологиях<sup>1-3</sup>. Основные исследования в этой химии посвящены комплексам переходных металлов и единичное количество работ, посвящено фосфору, самому маленькому катиону, образующему координационные соединения с тетрапиррольными лигандами. В докладе на примере комплексов фосфора(V) с порфиринами и фталоцианинами будут показаны подходы к разработке молекулярных переключателей, фотосенсибилизаторов для антимикробной терапии, температурных сенсоров<sup>4-7</sup>.

Особое внимание будет уделено недавно обнаруженному явлению обратимого переключения ароматичности во фталоцианинах фосфора(V)<sup>8</sup>. Стабильность ароматической системы фталоцианинов является общепринятой концепцией в химии этих макроциклов, но эта концепция больше не работает в случае электронодефицитного комплекса фосфора(V), который претерпевает уникальную обратимую реакцию нуклеофильного присоединения, приводящую к образованию неожиданно стабильного неароматического продукта с новыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-13-00410-П).

## Литература

- [1] Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya Y.P. et al. *Macroheterocycles*. **2020**, 13 (4), 311–467.
- [2] Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. *Успехи химии*. **2021**, 90, (8), 895–1107.
- [3] Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 325–347.
- [4] Meshkov I.N., Bulach V., Gorbunova Y.G. et al. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10774.
- [5] Meshkov I. N., Bulach V., Gorbunova Y. G. et al. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (71), 9918–9921.
- [6] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V. et al. *J. of Medicinal Chemistry*, **2019**, 62, 11182–11193.
- [7] Kolesnikov I. E., Kurochkin M. A., Meshkov I. N. et al. *Mater. Des.* **2021**, 203, 109613.
- [8] Kolomeychuk F.M., Safonova E.A., Polovkova M.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 14053–14058.

# ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ ПЛЮС ХИМИОТЕРАПИЯ, РАДИОНУКЛИДНАЯ ТЕРАПИЯ И ДИАГНОСТИКА: РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ

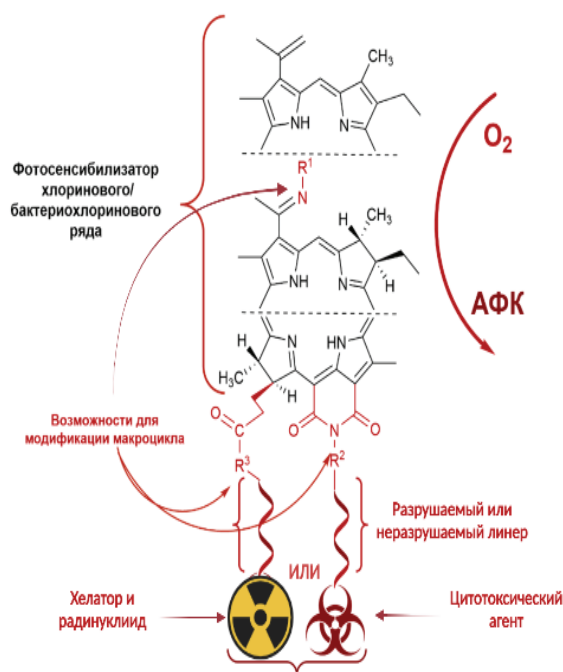
Грин М.А.

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия. E-mail:michael\_grin@mail.ru

Фотодинамическая терапия – высокотехнологичный, инновационный метод лечения рака. Однако он имеет свои определенные ограничения, такие как, малая глубина проникновения света в биологические ткани, низкая селективность накопления и гипоксия тканей солидных опухолей. Эти недостатки метода могут быть преодолены путем комбинации двух методов, при этом те опухолевые клетки, которые по ряду причин выжили при фотодинамическом воздействии должны погибнуть при действии химиотерапии. В литературе описаны протоколы лечения с одновременным использованием этих двух методов.

Целью настоящей работы является разработка сенсibilизаторов двойного действия, преимущество которых заключается в одновременном накоплении в опухоли двух субстанций с разными механизмами цитотоксичности. Включение радионуклидов либо во внутреннюю полость хлоринового макроцикла, либо за счет хелаторов на периферии макроцикла позволит реализовать радионуклидную терапию и диагностику.

Важной составляющей проекта является изучение внутриклеточного распределения предлагаемых ФС двойного действия с целью определения биологических мишеней их действия.



Created in BioRender.com bio

Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития РТУ МИРЭА стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (проект «Радиофармпрепараты»).



# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Жабанов Ю.А.**

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

*E-mail: zhabanov@gmail.com.*

Появление новых областей практического применения макрогетероциклических соединений, например, таких, как нелинейная оптика, полупроводниковые и жидкокристаллические материалы, сенсорные устройства, онкология и др., требует не только расширения спектра их молекулярной архитектуры и способов ее конструирования, но и расширения исследований взаимосвязи геометрического и электронного строения молекул и реакционной способности при различных внешних условиях как фундаментальной основы для реализации направленных процессов при разработке новых материалов.

Важно отметить, что особую ценность имеют данные для свободных молекул, когда отсутствуют коллективные взаимодействия, вносящие трудно предсказуемые возмущения молекулярной структуры, как это имеет место, например, при рентгеноструктурных исследованиях. Исследуя свободные молекулы, можно с наибольшей достоверностью установить их индивидуальные свойства, понять и количественно описать тонкие детали их геометрического и электронного строения и ядерной динамики, определяющих, в конечном итоге, поведение молекулы в различных процессах.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое изучение геометрического и электронного строения молекул представителей макрогетероциклических соединений с целью установления и теоретического объяснения общих закономерностей в их структуре, а также пополнения справочной информации. Для всестороннего изучения строения и энергетики макрогетероциклических соединений использован комплекс теоретических и экспериментальных методов. Исследования процессов сублимации макрогетероциклических соединений проведены методом масс-спектрометрии с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, что позволило определить термическую устойчивость и возможность конгруэнтного испарения данных веществ с целью установления перспективы их использования в MO CVD технологиях. Структура свободных молекул, которые по данным масс-спектрометрии возможно конгруэнтно перевести в газовую фазу, определялась методом газовой электронографии. Электронографические исследования имеют особую значимость в связи с тем, что получаемая молекулярная структура свободна от коллективных взаимодействий, характерных для рентгено- и нейтронографии, что позволяет с высокой достоверностью установить тонкие детали геометрического строения молекул, необходимые для надежного прогнозирования газофазных процессов, используемых в современной микро- и нанoeлектронике, а также в оптоэлектронике. Важной составляющей проведенных исследований является теоретическое определение геометрического и электронного строения макрогетероциклических соединений с помощью высокоуровневых квантово-химических расчетов, что позволило определить влияние заместителей на строение и спектральные свойства данных соединений.

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

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ И НАНОАНСАМБЛЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Зенькевич Э.И.

Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.

E-mail: zenkev@tut.by.

Известно, что главным цитотоксическим агентом в фототерапии опухолей *in vivo* является синглетный кислород ( $^1\Delta_g$ ), образующийся в результате переноса энергии от фотосенсибилизатора (ФС) в триплетном состоянии к молекулярному кислороду. Соответственно, ФС должны иметь высокий квантовый выход интеркомбинационной конверсии  $S_1 \sim \rightarrow T_1$  при большой длительности триплетного  $T_1$ -состояния, что обеспечивает накопление молекул ФС в  $T_1$ -состоянии, реагирующих с молекулярным кислородом в растворах и тканях. В течение нескольких десятилетий развитие фотодинамической терапии (ФДТ) рака связано с разработкой новых малотоксичных ФС на основе тетрапиррольных соединений, у которых оптические свойства, способность локализоваться в опухолевых клетках и эффективность действия должны быть более высокими, чем у первых и применяемых до сих пор производных гематопорфирина. К настоящему времени в качестве перспективных ФС используются тетрапирролы с модификацией сопряженной системы, у которых имеются полосы поглощения в красной и ближней ИК-области спектра, т.е в «окне прозрачности» кожи человека.

С 1994 г. по инициативе А.Ф. Миронова и при его личном участии вместе с учениками исследования спектроскопии и фотофизики (в том числе и генерации  $^1\Delta_g$ ) хлоринов, пурпуринов, бактериохлоринов, а также порфиринов-хлоринового химического димера успешно проводились в рамках тесного и успешного сотрудничества с минской школой спектроскопистов. При этом учитывался тот факт, что для таких соединений батохромный сдвиг спектров поглощения сопровождается одновременным понижением энергии  $T_1$ -состояния и сокращением его длительности, что может существенно влияет на эффективность генерации  $^1\Delta_g$ . Кроме того, показано, что тушение  $T_1$ -состояний экстра-лигандированных металлопорфиринов и их химических димеров молекулярным кислородом в жидких растворах при 295 К зависит от характера донорно-акцепторных взаимодействий с экстра-лигандом и жесткости связующего молекулярного фрагмента. Установлено, что константы скорости кислородного тушения возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний самособирающихся порфириновых триад и пентад зависят от их строения и состава, а также от стерических препятствий, создаваемых Zn-димерами («эффекты экранирования») для контактных взаимодействий  $\pi$ -сопряженной системы свободного основания («экстра-лиганда») с молекулярным кислородом. Вместе с тем эффекты экранирования экстра-лигандов молекулами Zn-димеров, уменьшающие константы скорости кислородного тушения  $k_s$  и  $k_r$ , практически не влияют на значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$ . Предложены новые ФС-наноансамбли полупроводниковых квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS и тетра-метапиридилпорфиринов, в которых резонансный перенос энергии КТ  $\rightarrow$  порфирин является основной причиной эффективной генерации  $^1\Delta_g$  наноансамблями по сравнению с индивидуальными КТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного проекта INTAS № 93-2810, Гранта DAAD № A/03/06/77, Гранта БРФФИ № Ф07МС-022 и программы ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (2021–2025 гг., Беларусь).

# СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ И ОДИНОЧНЫХ НАНОАНСАМБЛЕЙ С ИХ УЧАСТИЕМ

**Зенькевич Э.И.<sup>1</sup>, Старухин А.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

E-mail: zenkev@tut.by.

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в развитии и применении современных методов и возможностей спектроскопии высокого спектрального и пространственного разрешения при исследовании свойств одиночных органических молекул (в том числе и тетрапиррольных соединений), неорганических нанообъектов (полупроводниковые квантовые точки) и биоструктур (природные светособирающие комплексы, мембраны, клетки и т.д.). Высокая значимость и актуальность этого направления фундаментальной науки была отмечена Нобелевской премией по химии (2014 г.) за развитие методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения (Eric Betzig, Stefan W. Hell and William E. Moerner).

В докладе излагается краткая история этого направления, отмечается вклад советской школы в развитии спектроскопии высокого спектрального разрешения, а также рассматриваются основные физические и оптические принципы современных методов спектральной пространственно-разрешенной спектроскопии на примере собственных исследований, выполненных в рамках международного сотрудничества. Методами селективного лазерного возбуждения установлено, что в симметричных этан-биспорфинах (OEP)<sub>2</sub> при 4,2 К перенос энергии возбуждения между идентичными макроциклами осуществляется в условиях неоднородного уширения электронных уровней и оказывается существенно выше по сравнению с расчетами по теории Ферстера. В этих же димерах методами выжигания спектральных провалов обнаружена направленная NH-таутомерия в молекулах «красных» сольватов за счет направленного переноса энергии с селективно возбуждаемых «синих» сольватов. Приводится анализ экспериментальных результатов по спектральной визуализации и кинетике затухания фотолюминесценции (ФЛ) одиночных квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS, а также одиночных наноансамблей на основе КТ CdSe/ZnS и молекул тетра-пиридилпорфирина. Для одиночных наноансамблей «КТ CdSe/ZnS-порфирин» обнаружены корреляция между затуханием ФЛ КТ и ее относительной квантовой эффективностью, а также удлинение времен  $t_{\text{off}}$  (отсутствие свечения) для квантовых точек в режиме обратимого мерцания интенсивности («blinking»), что однозначно связано с переносом энергии КТ → порфирин. Рассмотрены результаты исследований NH-таутомерии в одиночных молекулах свободных оснований порфиринов, а также экспериментальные данные по спектроскопии одиночных фотосинтетических светособирающих комплексов зеленых растений.

Лазерная спектроскопия одиночных нанообъектов является сверхчувствительным методом изучения их физико-химической природы при минимальных модификациях структуры и малых концентрациях, когда другие методы (например, ЯМР-, ИК-спектроскопия) оказываются малоинформативными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (2021–2025 гг., Беларусь), European Union Grant Bio4Comp № 732482 (2019 г.) и Программы Приглашенных ученых Технического университета г. Хемнитц (2020-2021 г. Германия).*



# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

**Исляйкин М.К.<sup>1</sup>, Иванов Е.Н.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1</sup>, Конарев Д.В.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, Россия

e-mail: islyaikin@isuct.ru

Гемигексафрази́ны (Hhp) – шестизвенные макроциклы АВАВАВ-типа, включающие три триадиазольных (А) и три пирролсодержащих (В) фрагмента, объединенных аза-мостиками в единую макроциклическую систему. Увеличенная координационная полость Hhp, содержащая 12 атомов углерода и 15 атомов азота, может быть разделена на три хелатообразных фрагмента, способных координировать атомы переходных металлов. Кроме того, атомы азота триадиазольных фрагментов пространственно сближены и содержат неподелённые электронные пары, что определяет способность Hhp проявлять свойства краун-эфиров. Широчайшие возможности структурной модификации макроциклического остова, введение функциональных групп на периферию, координация металлов с образованием нанокластеров, необычных двухпалубных структур и высокоспиновых восстановленных форм [1-3], обладающих интересными магнитными свойствами, способность к самоорганизации и управляемому депротонированию на поверхности позволяют рассматривать их как перспективные материалы для нанoeлектроники.

## Литература

- [1] Dmitri Konarev, Salavat S. Khasanov, Mikhail K. Islyaikin, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Hiroshi Kitagawa, Rimma N. Lyubovskaya, Evgenii N. Ivanov, Oskar I. Koifman, Yuriy A. Zhabanov. Double-Decker Paramagnetic  $\{(K)(H_3Hhp)_2\}^{2-}$  Radical Dianions Comprising Two [30]Trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-Dodecaazahexaphyrins and a Potassium Ion. *Chemistry – An Asian Journal*. **2020**, 15, 61–65. DOI: 10.1002/asia.201901518.
- [2] Dmitry I. Nazarov, Salavat S. Khasanov, Ivan A. Rompanen, Evgenii N. Ivanov, Oskar I. Koifman, Mikhail K. Islyaikin, Dmitri V. Konarev. Preparation of double decker  $\{Li_3(Cl^-)(Hhp)\}_2^{2-}$  dianions and  $H_2TPCor$  monoanions by deprotonation of free-base trithiododecaazahexaphyrin ( $H_3Hhp$ ) and triphenylcorrole ( $H_3TPCor$ ) macrocycles. *Polyhedron*. **2021**. 202. 115198. DOI: 10.1002/asia.201901518.
- [3] Dmitry I. Nazarov, Mikhail K. Islyaikin, Evgenii N. Ivanov, Oskar I. Koifman, Mikhail S. Batov, Leokadiya V. Zorina, Salavat S. Khasanov, Alexander F. Shestakov, Evgeniya I. Yudanova, Yuriy A. Zhabanov, Dmitriy A. Vyalkin, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Hiroshi Kitagawa, Tomas Torres, Dmitri V. Konarev. Dianionic states of trithiadodecaazahexaphyrin complexes with homotrinary  $M^I_3O$  clusters (M = Ni and Cu): crystal structures, metal- or macrocycle-centered reduction and doublet–quartet transitions in the dianions. *Inorg. Chem*. **2021**, 60, 13, 9857–9868. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01132.

# АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА. СРАВНЕНИЕ С ПОРФИРИНАМИ

**Красновский А.А.<sup>1</sup>, Бендикис А.С.<sup>1</sup>, Гончаров С.Е., Козлов А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, 119071 Россия.

E-mail: phoal@mail.ru.

В докладе суммированы многолетние данные группы по лазерной активации растворенного кислорода в аэрированных органических растворителях и воде в естественных условиях. Данные получены путем измерения скоростей химического захвата синглетного кислорода и интенсивности его собственной фосфоресценции. При действии лазерного облучения в интервале длин волн 600-1300 нм обнаружено два главных максимума спектра действия активации кислорода при 765 и 1273 нм. Относительная интенсивность этих максимумов зависит от природы растворителей. В неполярных гидрофобных средах полоса 765 нм в 7-8 раз меньше длинноволновой полосы. В воде и спиртах полоса 765 нм – в 1,5-2 раза меньше ИК полосы. Кроме этих главных полос обнаружены существенно более слабые полосы при 690 и 1070 нм. Первая – примерно в 15 раз слабее, чем полоса 765 нм, вторая во всех средах – примерно в 100 раз слабее, чем полоса 1273 нм. Все обнаруженные максимумы примерно соответствуют по длине волны полосам поглощения газообразного кислорода в атмосфере Земли. Однако относительные интенсивности полос и их коэффициенты поглощения отличаются от полос поглощения атмосферного кислорода на порядки величины. При действии красного света 630 нм, соответствующего максимуму поглощения димерного кислорода, достоверной генерации синглетного кислорода обнаружить не удалось. На основе этих данных получены спектры поглощения кислорода, растворенного в органических растворителях и воде в нормальных условиях. Полученные данные сопоставлены со спектрами поглощения и фотодинамического действия порфиринов. Подробная информация приводится в цитированных ниже публикациях и указанных в них ссылках. Работа частично поддержана грантом РФФИ № 19-04-00331 А и госзаданием ФИЦ Биотехнологии РАН.

## Литература

- [1] *Krasnovsky A.A., Kozlov A.S., Benditkis A.S.* Comparison of Photodynamic Activities of Molecular Oxygen and Porphyrins // *Macroheterocycles*. **2019**. Vol. 12, P. 171–180.
- [2] *Kozlov A.S., Egorova O.N., Medvedkov O.I., Krasnovsky A.A.* Activation of oxygen molecules by 1070 nm laser radiation in aerated solvents // *Optics Lett.* **2021**. Vol. 46, No. 3/1, P. 556–559.
- [3] *Benditkis A.S., Kozlov A.S., Goncharov S.E., Krasnovsky A.A.* Detection of the Fraunhofer band B (690 nm) in the absorption spectra of oxygen in aerated solvents. // *J. Opt. Soc. of America, series B*. **2021**. Vol. 38, No 11. P. 3410–3415.
- [4] *Красновский А.А., Козлов А.С., Бендикис А.С.* Лазерная активация кислорода в аэрированных растворах. Измерение спектров поглощения растворенного кислорода в естественных условиях, *Известия высших учебных заведений. Физика*, т. 64. № 11, С. 45–54 (**2021**).
- [5] *Krasnovsky A.A., Kozlov A.S., Benditkis A.S.* Laser activation of oxygen in aerated solvents. Measurement of the absorption spectra of oxygen dissolved in aerated solvents under natural conditions. // *Russ. Phys. J.* **2022**. Vol. 64, No. 11, P. 2035–2045.

# NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN PHOTOSENSITIZER FOR ANTIMICROBIAL AND ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY

**Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Berezin D.B.<sup>2</sup>, Koifman O.I.<sup>2</sup>, Morshnev Ph.K.<sup>1</sup>, Kukushkina N.V.<sup>1,2</sup>, Krest`yaninov M.A.<sup>1</sup>, Belykh D.V.<sup>3</sup>, Kustova T.V.<sup>2</sup>, Zorin V.P.<sup>4</sup>, Zorina T.E.<sup>4</sup>, Solomonova N.N.<sup>5</sup>, Lyalyakina E.V.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya str., 1.

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153012 Russia, Ivanovo, Sheremetev av, 7.

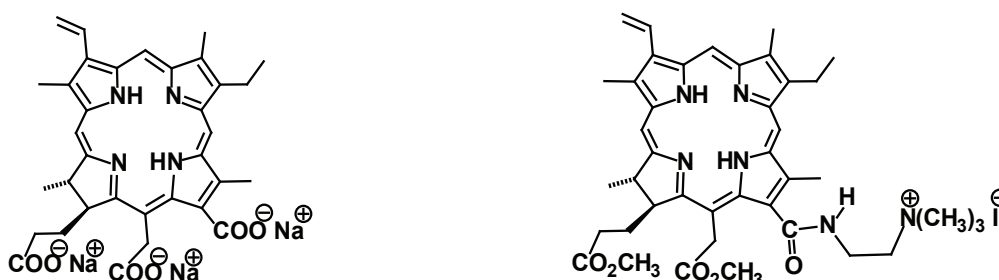
<sup>3</sup>Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 167000 Syktyvkar, Russia.

<sup>4</sup>Department of Biophysics, Belarussian State University, Belarus, Minsk, Nezavisimosti av, 7.

<sup>5</sup>Clinical laboratory, Ivanovo Regional Clinical Hospital, 153000 Ivanovo, Russia.

E-mail: kustov@isuct.ru

Photodynamic therapy (PDT) is a successful and easily repeatable technique for treating localized bacterial, fungi or viral infections and is widely used in oncology for the photoinactivation of superficially located tumors [1, 2]. PDT consists of three essential non-toxic components: a photosensitizer (PS), light, and molecular oxygen which together lead to the generation of highly toxic singlet oxygen,  $^1\text{O}_2$ . The latter rapidly induces significant toxicity leading to cell death *via* apoptosis, necrosis or autophagy. Most of the photoactive molecules in PDT have a tetrapyrrole structure, similar to that in natural dyes, such as hemoglobin or chlorophyll (see, for example, the Figure). However, despite of great success of clinical PDT there are several limitations of the second generation PSs which are currently in use [3].



In this report, we compare the well-established PS chlorin  $e_6$  trisodium salt (the left-hand structure in the Figure) and a novel monocationic chlorin PS (the right-hand structure) which is considered here as a potential agent both for antimicrobial and antitumor PDT. Synthesis, stability, solubility values both at the standard and elevated temperatures, partition coefficients, singlet oxygen quantum yields, PS-carrier binding, tumor cell accumulation and photoinactivation as well as the antimicrobial activity of both chlorins are compared and discussed in detail.

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

## References

- [1] Kustov, A.V.; Privalov, O.A.; Strelnikov, A.I.; Koifman, O.I.; Lubimtsev A.V. et al. *J. Clin. Med.* **2022**, 11, 233.
- [2] Kustov, A.V.; Morshnev, P.K.; Kukushkina, N.V.; Smirnova, N.L.; Berezin, D.B. et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 5294.
- [3] A.V. Kustov, D.B. Berezin, A.I. Strelnikov, N.P. Lapochkina. Antitumor and antimicrobial photodynamic therapy: mechanisms, targets, clinical laboratory research. A practical guide. A.K. Gagua ed., Moscow, Largo, **2020**, 108 p. (in Russian).

## ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ПАТОГЕНОВ

**Лебедева Н.Ш.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растительных и м. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.*

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

Проблема множественной лекарственной устойчивости микроорганизмов становится все более и более актуальной и обуславливает поиск альтернативных подходов к противомикробному лечению. Одним из наиболее перспективных методов является антимикробная фотодинамическая инактивация. Неоспоримое преимущество данного метода заключается в опосредованном действии на патоген и по этой причине отсутствие привыкания к препарату. Фотодинамическая инактивация (ФДИ) микроорганизмов основана на способности фотосенсибилизаторов (ФС), локализованных в бактериях, активироваться низкими дозами видимого света. При этом ФС генерирует активные формы кислорода, которые окисляет биомолекулы микроорганизмов-мишеней. В отличие от антибиотиков повторная фотосенсибилизация бактерий не вызывает селекции резистентных штаммов, так как синглетный кислород и свободные радикалы взаимодействуют с несколькими клеточными структурами и разными метаболическими путями в микробных клетках.

Одним из условий применения порфиринов для ФДИ, а также интеркаляционного взаимодействия с ДНК патогенов является водорастворимость порфирина и наличие катионных групп на периферии макрокольца. При этом «настройку» фотохимических и комплексообразующих свойств фотосенсибилизатора можно осуществить введением в состав периферийных заместителей гетероциклических фрагментов молекул, например, таких как остатки бензоксазола, N-метилбензимидазола и бензотиазола.

Для синтеза указанных порфиринов была использована стратегия палладий катализируемого сочетания бромпорфирина и гетероцикла, с последующей кватернизацией порфиринов (д.х.н. Сырбу С.А., к.х.н. Киселев А.Н., ИХР РАН).

Полученные моногетерилзамещенные порфирины образуют устойчивые комплексы с двухцепочечной ДНК и белками. С ДНК порфирины образуют полуинтеркаляционные комплексы, встраиваясь между азотистыми основаниями ДНК, вызывая искажение одной из спиралей ДНК, при этом одно из азотистых оснований выворачивается из спирального стека наружу. Полученные *in vitro* результаты позволяют рассчитывать, что при контакте порфиринов со стафилококковой флорой, порфирины будут нацелены на поверхностные белки и генетический материал бактерий (к.х.н., Губарев Ю.А., к.х.н. Юрина Е.С., ИХР РАН).

Проведенное микробиологическое исследование показало, что при фотооблучении в течение 15' моногетерилзамещенные порфирины, содержащие остатки бензотиазола и N-метилбензимидазола, обеспечивают полный лизис штаммов *S.aureus ATCC 29213* и *S.epidermidis ATCC 14990*. В случае гетерилзамещенного порфирина с остатком бензоксазола полный лизис наблюдался у штамм *S.aureus* и неполный лизис имел тест-штамм *S.epidermidis*. Увеличение времени экспозиции до 30' обеспечило полный лизис у штамм *S.epidermidis* (д.м.н.О.В. Ковалишена, к.м.н. И.Ю.Широкова, Н.А.Белянина НИИ ПМ Университетской клиники ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России).

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

# THE PORPHYRIN SYSTEMS FOR PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER

**Lomova T., Ovchenkova E., Bichan N., Motorina E.**

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

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

The ability of the central metal atom in axially coordinated porphyrin, porphyrazine, and phthalocyanine complexes to act as a bridge during photoinduced intramolecular electron transfer (PET) makes it possible to use them as part of donor-acceptor dyads in the preparation of photoactive layers for all-small-molecule organic solar cells (SM-OSCs) [1, 2]. Tetrapyrrole complexes of transition metal ions in the excited state act as electron donors in such dyads. Acceptors are usually divided into fullerene and non-fullerene. The heterojunction in such systems occurs within one molecule and is not bulky, which negates the need to search for its optimal geometry. The topic above is the basic problem represented here on an example of cobalt(II), manganese(III), molybdenum(V) porphyrin (MP) and phthalocyanine (MPc) complexes as well as manganese(III) porphyrazines (Mn<sup>III</sup>TAP). Fine-tuning the synthesis of the donor-acceptor (D-A) systems of MP/MPc/Mn<sup>III</sup>TAP with gold(III) porphyrin and fullerene[60]/[70]pyrrolidines, functionalized by N heterocycles, as the acceptor part was carried out by using the results of the thermodynamics/kinetics. Acceptable moderately high stability was substantiated for D-A dyads and triads that were fully spectrally characterized.

The properties of the D-A system excited states namely the thermodynamic probability, the photoinducing mechanism, the charge separation/recombination rate, and the excited state lifetime are considered in the work using the results of electrochemistry, DFT calculation, and femtosecond transient absorption spectroscopy.

The parameters relating to photoconverting properties of the D-A systems synthesized were observed by the photoelectrochemical method using the titanium electrode with the natural oxide film modified by tetrapyrrole complex and its donor-acceptor system. The photocurrent density ( $j_{ph}$ ) was measured in the short-circuited electrochemical cell Ti|photoactive film|0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|Pt. The efficiency coefficients of the incident photon energy conversion to current (IPCE<sup>365nm</sup>) were determined as a “monochromatic version” of the external quantum efficiency.

As the results, the radical ion pair formation by photoexcitation was confirmed and the PET mechanism was explained. The best current density and IPCE values which were achieved ( $j_{ph}^{avg} = 287.04 \mu A cm^{-2}$  and IPCE<sup>365nm</sup> = 69.16 % for triad between (2,3,7,8,12,18-hexamethyl,13,17-diethyl,5-(2-pyridyl)porphyrinato)cobalt(II) and 1'-N-methyl-2'-(pyridin-4-yl)pyrrolidino[3',4':1,2][60]fullerene) are worthy of consideration while creating light conversion devices. The coordination dyads and triads based on metalloporphyrins/phthalocyanines are available satisfy all others requirements for SM-OSCs. These are the wide UV-visible absorption of both a macrocyclic donor and a fullerene/Au porphyrin-containing acceptor, chemical and photochemical stability, ability to photoinduced charge separation, solubility, solution-processability, and stability/reproducibility of the photoelectrochemical characteristics.

*This work was performed within the State task for 2022–2024, 122040500043-7, and supported in part by Mn and Co complexes by the Russian Science Foundation, 21-73-20090.*

## References

- [1] Park J.M., Lee J.H., Jang W.-D. Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213157.
- [2] D'Souza F., Ito O. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding to zinc porphyrins and zinc phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1410–1422.



# ПОРФИРИН-СОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>**

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

<sup>1,2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

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

Благодаря своим уникальным рецепторным и фотофизическим свойствам порфирины успешно используются в качестве молекулярных устройств для процессов распознавания, экстракции и переноса вещества через биологические барьеры, материалов для адресной доставки и пролонгированного высвобождения лекарственных соединений, эффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической или фототермической терапии раковых заболеваний и искусственных светособирающих антенн. Селективность и высокая чувствительность порфиринов к низкоэнергетическим воздействиям создает условия для управления химическими процессами с участием этих соединений. Эти особенности вместе с легко настраиваемыми формами молекул делают супрамолекулярные порфириновые ансамбли идеальными кандидатами для разработки материалов с управляемыми свойствами, в том числе сенсорных и биомиметических систем, а также молекулярных переключателей, как основы технологий хранения, передачи, преобразования и отображения больших объемов информации на молекулярном уровне.

В докладе обсуждаются последние достижения в области синтеза и функциональных свойств порфиринов, модифицированных молекулярными фрагментами других классов соединений, обладающих способностью образовывать комплексы включения с субстратами различной природы. Проанализирована зависимость спектрально-люминесцентных свойств, связывающей способности и фото-активности селективно модифицированных порфиринов от числа и положения заместителей, а также от присутствия в реакционной системе катионов и анионов. Показано, как функциональные свойства материалов на основе порфиринов зависят от конформационной подвижности их молекулярных фрагментов (каликс[4]пирролы, каликс[4]арены, оксакаликс[2]арены, резорцинарены, дендримерные ветвления различной генерации и др.) и возможности образования в них внутримолекулярных полостей и каналов различной формы, а также как обеспечивается селективность и высокая чувствительность порфирин-содержащих ансамблей и материалов на их основе к низкоэнергетическим воздействиям ( $\pi$ - $\pi$ -стекинг, электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия, образование водородных связей и др.). Обсуждаются общие принципы, механизмы и движущие силы образования надмолекулярных комплексов порфиринов, которые определяют архитектуру и свойства образующихся супрамолекулярных ансамблей. Дальнейшее развитие этой области исследований, безусловно, откроет новые возможности для создания эффективных полифункциональных материалов широкого спектра действия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018).*

# ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

**Погонин А.Е.<sup>1</sup>, Курочкин И.Ю.<sup>1</sup>, Постникова Д.А.<sup>1</sup>**

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

*E-mail: pogonin@isuct.ru.*

Химия дипиррометенов и родственных им порфиринов является одним из широко развивающихся разделов науки и техники. Исследования в этой области актуальны как в плане развития фундаментальной науки, так и в плане создания и промышленного внедрения новых высокоэффективных материалов. Бор-дипирриновые комплексы (BODIPY) широко исследуются и применяются в качестве люминесцентных меток, светосуваивающих и излучающих устройств, лазерных красителей, молекулярных сенсоров, компонентов нелинейнооптических устройств. Главной перспективой научных работ данной сферы является разработка принципов направленного синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами. Большое количество работ посвящено теоретическому исследованию строения производных BODIPY с помощью методов квантовой химии [1], при этом до настоящего времени не было в литературе экспериментальных данных о строении свободных молекул производных BODIPY.

В ходе проведенной работы изучен процесс парообразования 8-фенил-BODIPY при температуре 430 К, в ходе которого вещество не разлагается. С помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента исследована структура свободных молекул данного соединения. Эксперимент проведен на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1, позволяющий проводить непрерывный контроль состава исследуемых паров во время регистрации дифракционной картины и оперативно реагировать на отклонения от оптимальных условий эксперимента и принципиально повышающий достоверность структурных данных.

По программе Gaussian 03 выполнены DFT расчеты равновесной геометрии молекулы 8-фенил-BODIPY с использованием ряда функционалов и наборов корреляционно согласованных базисных функций cc-pVTZ. Согласно электронографическому эксперименту и квантово-химическим расчетам равновесной структурой является строение симметрии  $C_2$  с углом поворота фенильной группы, равным  $57(1)^\circ$ . В ходе проведенного структурного анализа проведена проверка: (1) выхода атома бора из плоскости молекулы, (2) наличия искажений, проявляемых при колебаниях низкой частоты. Подтверждено квазиплоское строение остова молекулы.

На примере 1,3,5,7-тетрафенил-аза-BODIPY и 1,3,5,7-тетра(2-тиофенил)-аза-BODIPY выполнен анализ чувствительности метода газовой электронографии к структурным изменениям, обусловленным различным положением групп-заместителей относительно друг другу и относительно остова молекулы.

*Исследование выполнено за счет гранта Президента Российской Федерации № МК-5965.2021.1.3.*

## Литература

- [1] A.E. Pogonin, A.Y. Shagurin, M.A. Savenkova, F.Y. Telegin, Y.S. Marfin, A.S. Vashurin, Quantum Chemical Study Aimed at Modeling Efficient Aza-BODIPY NIR Dyes: Molecular and Electronic Structure, Absorption, and Emission Spectra, *Molecules*. 25 (2020) 5361. <https://doi.org/10.3390/molecules25225361>.

---

# **Секционные доклады**

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БОР(III)ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

**Антина Л.А.<sup>1</sup>, Калинкина В.А.<sup>1,2</sup>, Калягин А.А.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия.

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

Разработка фотодиагностических агентов нового поколения, сочетающих достаточно эффективную флуоресценцию и генерацию синглетного кислорода, является одной из наиболее востребованных и одновременно сложных задач современной науки о биоматериалах. Бор(III)дипиррометенаты (BODIPY) являются универсальной платформой для разработки на их основе многофункциональных агентов с набором физико-химических свойств, необходимых как для флуоресцентной диагностики, так и для лечения раковых заболеваний. Структурное сходство с порфиринами обеспечивает их биосовместимость и умеренную темную токсичность, наряду с высокими фотостабильностью, способностью эффективно проникать через липидные слои клеточных мембран, высоким сродством к опухолевым тканям. Благодаря широким возможностям структурной функционализации, достигается точная настройка хромофорных, флуоресцентных и фосфоресцентных свойств BODIPY как в видимой, так и в ИК-области спектра. Однако, для BODIPY, как и для большинства других известных биоактивных фотосенсибилизаторов на основе флуоресцентных органических красителей, характеры высокая гидрофобность и склонность к агрегации в водных и водно-органических средах, а также тонких пленках.

Одним из классических способов контроля процессов агрегации является введение в молекулу красителя объемных, протяженных заместителей. Результаты системного анализа особенностей агрегационного поведения BODIPY показали, что не только природа заместителя, но и позиция его присоединения к структуре BODIPY комплекса оказывают значительное влияние на тип формируемых агрегатов. Введение объемных или протяженных заместителей в мезо-метиновый спейсер не только ограничивает интенсивность процессов агрегации, но предотвращает образование агрегатов Н-типа и способствует формированию агрегатов J-типа, флуоресцирующих в более красной области спектра по сравнению с мономолекулярной формой. Замещение атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -позициях пиррольных циклов в ряде случаев вызывает образование смеси агрегатов Н- и J-типа. Особый интерес вызывают последние результаты изучения спектральных свойств и процессов переноса энергии в молекулах ковалентно связанных димеров BODIPY как моделей «идеального» агрегата J-типа.

Вместе с тем, наибольший практический потенциал демонстрируют результаты разработки наноструктурированных систем транспорта и доставки гидрофобных BODIPY красителей. Такой подход позволяет избежать сложного синтеза функционализированных соединений, ограничить агрегацию и обеспечить таргетную доставку люминофора. Нами и апробированы два типа систем, полученных иммобилизацией люминофоров в поры металлоорганических координационных полимеров (например Zif8) или их инкапсуляцией в полимерные мицеллы плюроники F127, позволивших достичь эффективной солюбилизации высокогидрофобных биологически активных молекул BODIPY люминофоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

# ТЕМНОВАЯ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А С ГИДРОФИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМИ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

**Белых Е.С.<sup>1</sup>, Пылина Я.И.<sup>1</sup>, Старцева О.М.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>**

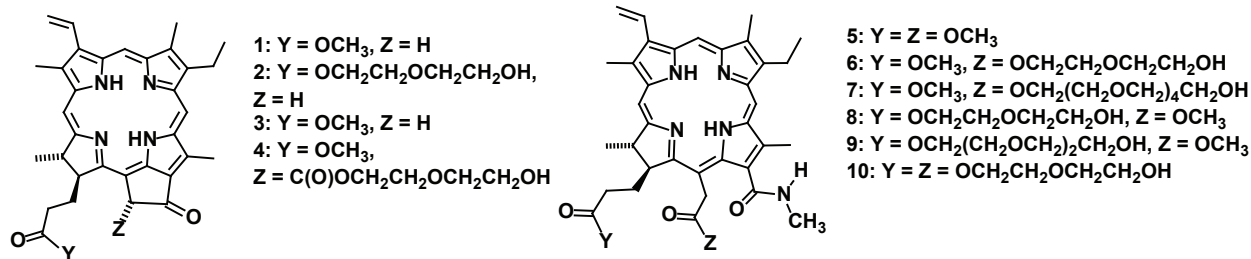
<sup>1</sup>Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия.

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

E-mail: daryd22@gmail.com.

Современная медицина применяет фотодинамическую терапию (ФДТ) для неинвазивной терапии злокачественных новообразований. Одним из основных вопросов, решение которого необходимо для дальнейшего развития ФДТ, является подбор фотосенсибилизатора (ФС) с оптимальным сочетанием сродства к клеточным мембранам и возможностью сольubilизации. Относительно низкая токсичность, способность к генерации синглетного кислорода при облучении видимым светом, а также тропность производных хлорофилла *a* к злокачественным новообразованиям обуславливает интерес к соединениям этой группы. Внедрение фрагментов олигоэтиленгликолей на периферию хлороинового макроцикла обеспечивает формирование амфифильных молекул, способных взаимодействовать с клеточными мембранами и при этом повышает их биодоступность, необходимую при создании лекарственных препаратов. Ранее было показано, что в ряду хлороинов с олигоэтиленгликольными фрагментами, наименьшей склонностью к агрегации обладает производное хлороина  $\epsilon_6$  7 с фрагментом пентаэтиленгликоля. В настоящей работе исследована фотодинамическая активность производных хлорофилла *a* с фрагментами ди- и пентаэтиленгликоля на периферии макроцикла в сравнении с хлороинами без олигоэфирного фрагмента.



Показано, что, несмотря на различную склонность к агрегации, все исследованные соединения, оказывают сопоставимое между собой фотодинамическое действие вне зависимости не только от строения и количества олигоэфирных фрагментов, но и их наличия в молекуле. Поэтому были проведены дополнительные исследования механизмов фотоиндуцированной токсичности соединения 7 как ФС, наименее склонного к агрегации и, следовательно, наиболее пригодного для получения водорастворимых форм. После воздействия соединения 7 (0.5 мкМ) и облучения (660 нм, 12 Дж/см<sup>2</sup>) регистрируется повышение уровня окислительного стресса в клетках в целом и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> непосредственно в митохондриях, а также индукция каспазы 3 и увеличение доли клеток, гибнущих путем апоптоза. Таким образом, соединение 7 является перспективным для дальнейших исследований в качестве фотосенсибилизатора медицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00398) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.



# ПОДХОДЫ К СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

**Бирин К.П.<sup>1</sup>, Поливановская Д.А.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

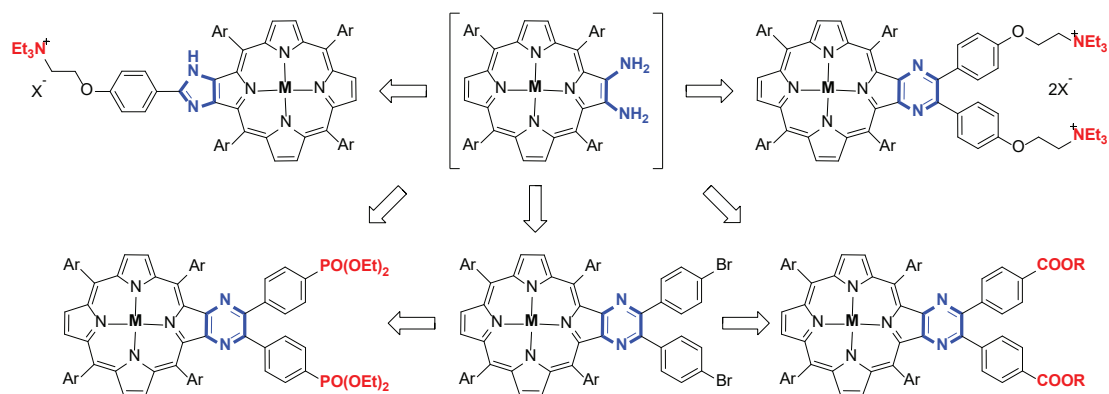
<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

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

E-mail: kirill.birin@gmail.com

Гетероцикл-аннелированные порфирины представляют собой класс порфиринов с расширенной ароматической  $\pi$ -системой, что приводит к изменению их фотофизических характеристик по сравнению с исходными макрогетероциклами [1]. Так, на примере функционализированных пиразин-аннелированных порфиринов показано увеличение их фотокаталитической активности относительно незамещенных предшественников [2,3]. В свою очередь, поиск путей применения этих фотоактивных производных в водных растворах, например, для ФДТ и аФДТ, ограничен их гидрофобностью и требует разработки путей их солюбилизации.

Одним из возможных путей решения этой задачи является введение гидрофильных фрагментов в аннелированный гетероциклический фрагмент. Для этого могут быть использованы два концептуально различных подхода – введение функциональных фрагментов в молекулы-предшественники либо постмодификация полученных гетероцикл-аннелированных производных. В качестве таких гидрофильных групп могут выступать карбоксилатные и фосфонатные фрагменты, а также четвертичные аммонийные заместители. В представленном докладе рассматривается разрабатываемая нами методология дизайна и направленного синтеза различных типов гетероциклических производных порфиринов, заключающаяся в использовании лабильных, но высоко реакционноспособных 2,3-диаминопорфиринов в качестве ключевых интермедиатов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00410-П).

## Литература

- [1] Abdulaeva I.A., Birin K.P., Bessmertnykh-Lemeune A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. Heterocycle-appended porphyrins: synthesis and challenges. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213108.
- [2] Поливановская Д.А., Бирин К.П., Аверин А.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Фотокаталитическая активность пиразинопорфирина в присутствии наночастиц и нанокластеров золота. *Известия РАН. Серия химическая.* **2021**, 11, 2100–2109.
- [3] Polivanovskaia D.A., Abdulaeva I.A., Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Diaryl-pyrazinoporphyryns – prospective photocatalysts for efficient sulfoxidation. *J. of Catalysis.* **2022**, направлено в редакцию.

# LOW-SYMMETRY TRIBENZOPORPHYRAZINES: A PROMISING PLATFORM FOR THE CREATION OF THERANOSTIC AGENTS

**Bondarenko S.D.<sup>1,2</sup>, Mikhina P.A.<sup>1,2</sup>, Balakina A.A.<sup>1</sup>, Tarakanov P.A.<sup>1,4</sup>, Mishchenko D.V.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

<sup>2</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia.*

<sup>3</sup>*Research and Education Center of Moscow State Regional University in Chernogolovka, Mytishchi, Russia.*

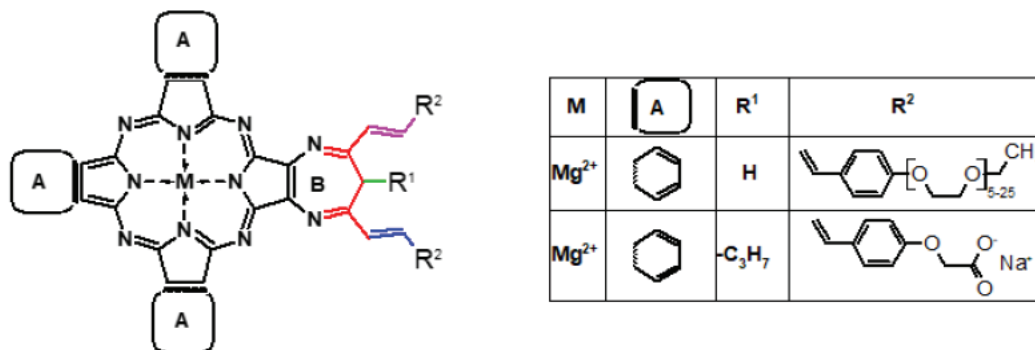
<sup>4</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

*E-mail: bondsd90@gmail.com.*

The use of compounds based on tetrapyrrole macrocycles for biomedical applications, especially in the therapy and diagnosis of malignant tumors, has increased significantly over the past decade. The development of new porphyrin and porphyrazine derivatives as theranostic agents is usually hindered by their poor solubility in biological fluids, which leads to slow accumulation in tumor cells.

Studies carried out to date show that the quantum yields of fluorescence and singlet oxygen of aggregated macrocycles are lower than those obtained for the monomeric forms. It has been established that polymer conjugates are able to improve the pharmacokinetic parameters of drugs, increase their resistance to degradation, provide high loading capacity and prolonged action, and also prevent premature drug release [1].

The photophysical and phototoxic properties of low-symmetry metal-containing tribenzo-1,4-diazepinoporphyrazines were studied in comparison with chlorine e6. Carboxyl derivatives and conjugates with polyethylene glycol (PEG) were studied.



The dependence of the fluorescence intensity of the compounds on solvent nature going from water to model solvents has been established. In contrast to the carboxyl derivative, which showed a significant increase in the signal after 24 hours, the PEGylated analogue retained its non-fluorescent form, which indicates the possibility of excluding premature PS release before it enters the tumor. In experiments with animals, compounds accumulated mainly in tumors, in which fluorescence persisted for a long time.

*The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, No. AAAA-A19-119071890015-5, No. AAAA-A19-119071890015-6, AAAA-A19-119112590105-7.*

## References

- [1] Manandhar S. et al. Polymer-Drug Conjugates as Nanotheranostic Agents // Journal of Nanotheranostics. 2021. Vol. 2. No. 1. S. 63–81.

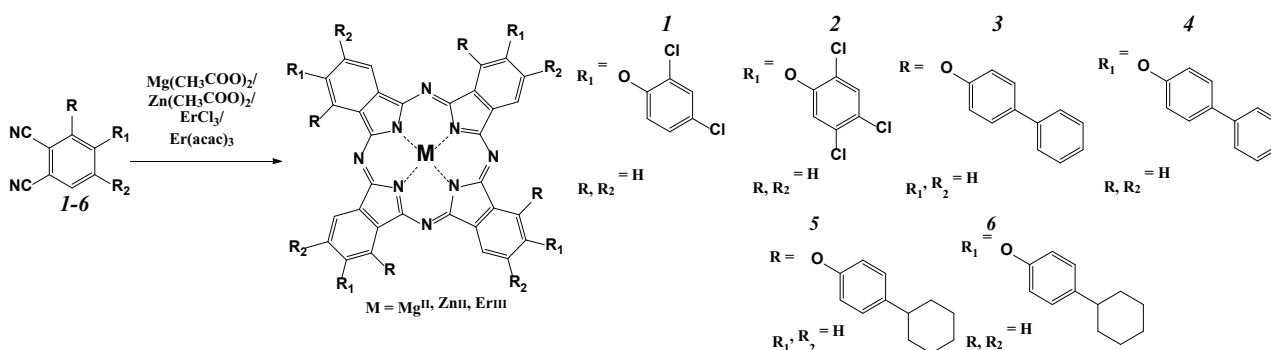
# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С АРИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Ботнар А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.**

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

*E-mail: botnar\_aa@isuct.ru.*

В работе получен ряд металлофталочининов, имеющих арилоксизаместители на периферии (рис. 1). Для растворов полученных соединений изучены спектральные свойства в различных растворителях. Отмечено, что для растворов полученных соединений в хлороформе в электронном спектре поглощения регистрируется сдвинутое относительно полосы мономера поглощение в области 745 нм. Ранее в литературе были описаны достаточно противоречивые взгляды определения природы данной полосы.



Обобщение полученных в работе результатов и анализ литературных данных позволяют систематизировать интерпретацию природы сдвинутой батохромно относительно мономера полосы в электронных спектрах поглощения для изученных фталочининовых комплексов в хлороформе. При этом определение полосы возможно путем использования доступного физико-химического метода – электронной абсорбционной спектроскопии.

Данная полоса может быть вызвана J-агрегаций, протонированием, наличием примеси фталочининового лиганда. Для определения природы полосы изначально рекомендуется добавить к раствору комплекса кристаллический карбонат калия, как рекомендовано для подобных систем в работе [1]. Введение данной соли при наличии в растворе протонированных форм приводит к вырождению батохромной полосы в ЭСП. При отсутствии изменений в ЭСП проводят добавление к растворам комплекса органического лиганда пиридина. При наличии агрегированных форм наблюдается вырождение данной полосы поглощения. Для сэндвичевых комплексов наличие батохромного плеча вызвано примесью соответствующего свободного фталочининового лиганда. Добавление к растворам как пиридина, так и карбоната калия не приводит к вырождению полосы поглощения. Разделение смеси сэндвичевого комплекса и фталочининового лиганда возможно предложенным в работе способом с применением ацетилацетоната железа(III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20017).*

## Литература

- [1] Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Y. A molecular chameleon: reversible pH-and cation-induced control of the optical properties of phthalocyanine-based complexes in the visible and near-infrared spectral ranges. *Inorganic Chemistry*. **2016**, 55, 2450–2459.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОВЫХ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

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

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

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

E-mail: bunin\_dm@mail.ru.

В настоящей работе получены и исследованы новые фотосенсибилизаторы – тетра- и окта-катионные фталоцианины (Pc) в виде свободных оснований и магниевых и цинковых комплексов (Puc.1). Синтезированные комплексы умеренно растворимы в воде и обладают высокими квантовыми выходами синглетного кислорода  $\Phi(^1O_2)$  в ДМСО (0.1 – 0.3 для PcH<sub>2</sub> и PcMg и 0.5 – 0.9 для PcZn).

Поскольку основным переносчиком в кровотоке многих препаратов, в том числе фотосенсибилизаторов является сывороточный альбумин [1], то нами было изучено взаимодействие цинковых комплексов, содержащих катионные заместители в непериферийных (4 $\alpha$ ZnPc) и периферийных (4 $\beta$ ZnPc, 8 $\beta$ ZnPc) положениях фталоцианинового кольца, с бычьим сывороточным альбумином (BSA) (Puc. 2). Показано, что все изученные фталоцианины образуют комплексы с BSA состава 1:1 (*n* на Puc. 2). Также оценены константы диссоциации комплекса BSA•*n*Pc (*K<sub>D</sub>* на Puc. 2).

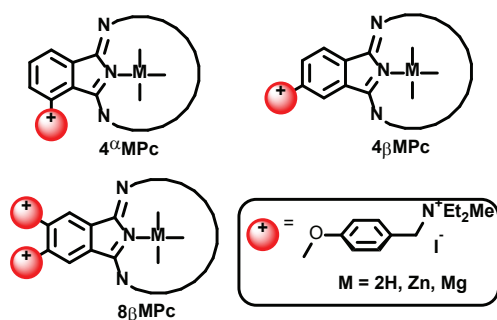


Рис. 1. Исследованные катионные фталоцианины

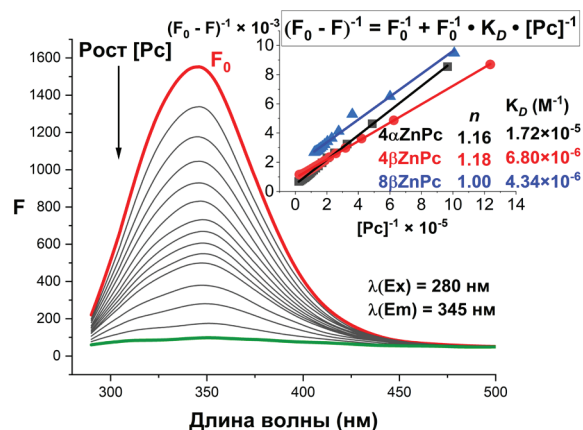


Рис. 2. Изменение эмиссии BSA при увеличении содержания фталоцианина; на вставке — зависимость интенсивности эмиссии от [Pc] в координатах Лайнувера – Берка

Наиболее высокое сродство к BSA тетра-катионного комплекса 4 $\alpha$ ZnPc, что в совокупности с высоким квантовым выходом  $\Phi(^1O_2) = 0.46$  и интенсивным поглощением при 693 нм, позволяет рассматривать этот комплекс как перспективный фотосенсибилизатор для ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00410-П.

## Литература

- [1] Peng Y, et al. A spectroscopic study of the interaction of octacarboxylic metal phthalocyanine with bovine serum albumin, Journal of Coordination Chemistry. 2008, 61:10 1503–1512.

# ЗАМЕЩЕННЫЕ СЭНДВИЧ-ФТАЛОЦИАНИНЫ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОГРУППЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Бычкова А.Н., Домарева Н.П., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.**

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

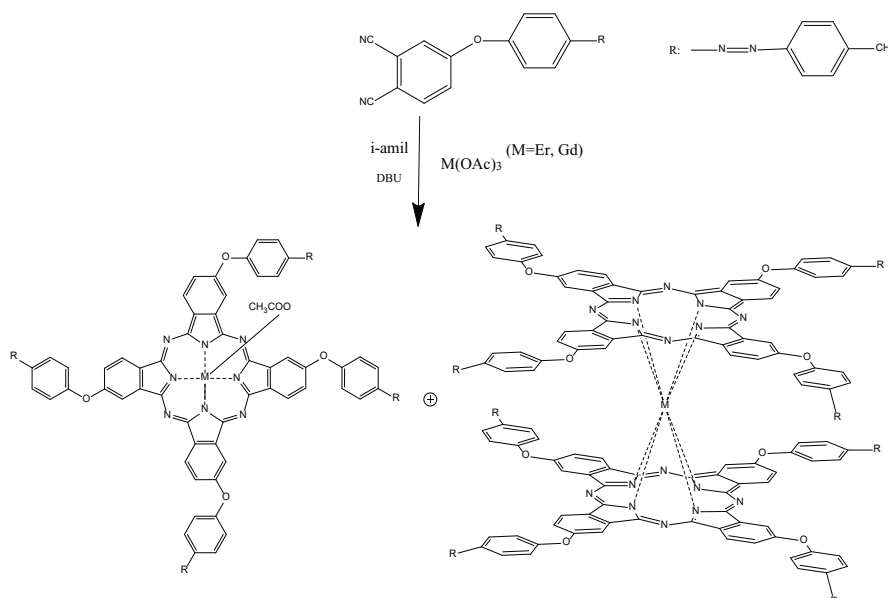
*E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com.*

Модифицированные фталоцианины с расширенным диапазоном поглощения последнее время привлекают внимание многих исследователей. Фталоцианины данного типа имеют большое практическое значение и могут быть использованы в качестве жидких кристаллов, химических сенсоров, материалов для микроэлектроники, солнечных элементов, фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Практическое использование фталоцианиновых макроциклов ограничено из-за их низкой растворимости и проявления самоассоциации, однако при химической модификации периферии макроцикла фталоцианина и координации редкоземельных элементов возможно улучшить растворимость целевых комплексов и избежать агрегации.

В связи с этим целью настоящей работы был синтез и изучение физико-химических свойств фталоцианинатов эрбия и гадолиния, содержащих на периферии азогруппы.

Синтез осуществляли темплатной конденсацией соответствующего фталонитрила с ацетатом эрбия или гадолиния в кипящем *изо*-амиловом спирте в присутствии ДБУ. Разделение полученных продуктов проводили с привлечением колоночной хроматографии на силикагеле.



Идентификацию состава и структуры данных соединений проводили с помощью современных физико-химических методов.

Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены их спектральные свойства. Показано, что сочетание фталоцианинового и азохромофора расширяет диапазон поглощения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*



# ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF HYBRID MATERIALS BASED ON WATER-SOLUBLE PORPHYRIN AND SILVER NANOPARTICLES

**Vu Thi Thao<sup>1</sup>, Phan Tan Khanh<sup>1</sup>, Bui Thi Thu Thuy<sup>1</sup>, Nguyen Xuan Loc<sup>1</sup>, Ha Thi Quyen<sup>1</sup>,  
Nguyen Duc Cuong<sup>1</sup>, Berezin D.B.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*VNU University of Engineering and Technology (VNU-UET), Hanoi, Vietnam.*

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

In the context of the raging COVID-19 pandemic and the overuse of antibiotics, bacterial strains have evolved and developed to adapt and resist the inactivation using common antibacterial materials. Many new strains of bacteria and viruses have appeared that have caused damage in all aspects to all of humanity. Therefore, scientists around the world are promoting research to develop new materials for antibacterial applications [1-3].

The present research is aimed to fabricate porphyrin and nano-Ag hybrid materials by green, environment-friendly, and highly biocompatible methods, with superior antibacterial ability, compared to conventional nano-Ag under normal and irradiation conditions.

Di(4-aminophenyl)-di(4-sulfophenyl)-diphenylporphyrin (TASP) and polypyrrole were synthesized by chemical method and Ag nanoparticles by a green method using guava leaf extract. The obtained substances were characterized by UV-Vis, PL, DLS, NMR, and MS techniques.

The hybrid material of nano-Ag, porphyrin and polypyrrole was prepared by mixing, followed by magnetic stirring at different ratios of these materials at room temperature. Then, the synthesized materials in solution and thin films prepared by spin-coating were tested for antibacterial ability at room temperature (Fig.1). In general, qualitative test results based on the diameter of the antibacterial ring indicated that all samples of nanosilver hybrid materials from green synthesis and water-soluble porphyrins (TASP) have better antibacterial activity compared to conventional nano-Ag for both *E. coli* and *S. aureus* strains.

*The work was financially supported by project No. CN20.12 granted by VNU-UET.*

## References

- [1] Gao L., Wang H., Zheng B., Huang F. Combating antibiotic resistance: Current strategies for the discovery of novel antibacterial materials based on macrocycle supramolecular chemistry, *Giant*, **2021**, 7, 100066.
- [2] Elashnikov R., Radocha M., Panov I., Rimpelova S., Ulbrich P., Michalcova A., Svorcik V., Lyutakov O. Porphyrin-silver nanoparticles hybrids: Synthesis, characterization and antibacterial activity, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, **2019**, 102, 192–199.
- [3] Stojiljkovic I., Evavold B.D., Kumar V. Antimicrobial properties of porphyrins, *Expert opinion on investigational drugs*, **2001**, 10(2), 309-320.
- [4] Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. Macroheterocyclic compounds – a key building block in new functional materials and molecular devices, *Macroheterocycles*, **2020**, 13(4), 311-467.

# КОМПЛЕКСЫ БЕЛКОВ С МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: СВОЙСТВА, ВЛИЯНИЕ ФОТОВОЗДЕЙСТВИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

**Губарев Ю.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.*

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

Белки и порфирины тесно связаны с точки зрения биохимии. Гемопротейны входят в состав всех живых существ. Химия порфиринов и родственных им соединений в контексте с белками включает в себя такие разнообразные области науки, как супрамолекулярная химия, катализ, металлоорганическая химия и медицина. Разнообразие этих областей провоцирует исследования существующих белково-порфириновых систем, а также поиск новых порфириновых соединений и их макрогетероциклических аналогов. Эти работы позволяют глубже понять фундаментальные процессы, протекающие с участием белков и порфиринов и являются необходимыми для разработки новых лекарств, сенсоров супрамолекулярных и биомиметических систем. Таким образом, перспектива получения новых актуальных знаний была основой для данного исследования, посвященного взаимодействию макрогетероциклических соединений с белками.

В докладе обобщены результаты последних лет исследований в области взаимодействия белков с макрогетероциклическими соединениями. Обобщены и представлены данные о влиянии порфиринов, фталоцианинов, хлоринов и тетраантрахинонпорфиразинов на агрегацию бычьего сывороточного альбумина. Установлено, что природа макрогетероцикла, его аффинность к белку и вызываемые при связывании с белком изменения во вторичной структуре определяет не только механизм агрегации протеиновых глобул, но и тип формирующихся агрегатов.

Для ряда макрогетероциклических соединений установлена локализация макроциклов в белке. Выявлены соединения, обладающие термопротекторной способностью по отношению к бычьему сывороточному альбумину. Термопротекторная способность обусловлена встраиванием макроцикла между доменами белка с образованием «сшивок», которые стабилизируют его конформацию. Выявлены зависимости локализации макрогетероциклических соединений в белковой глобуле от их структуры. На примере S-белка коронавируса SARS-CoV-2 показано, что встраивание водорастворимых катионных порфиринов между рецептор-связывающими доменами S-белка (RBD) может блокировать связывание S-белка с ангиотензин-превращающим ферментом. Таким образом, связывание порфиринов с RBD будет препятствовать начальной стадии интернализации вируса в клетку.

В докладе рассмотрены вопросы влияния фотооблучения комплексов белка с макрогетероциклическими соединениями на конформационное состояние белка. Полученные данные показали, что, варьируя интенсивность светового воздействия, можно влиять на сдвиг агрегационного равновесия, получая преимущественно мономерные или агрегированные структуры. Таким образом, показано, что фотовоздействие может быть использовано как альтернативный метод лечения заболеваний, вызванных амилоидозом, и для регулирования состояния белка в фармакологических препаратах.

Макрогетероциклические соединения являются перспективными препаратами для фотодинамической терапии, поэтому на примере бычьего сывороточного альбумина было изучено влияние структуры макроциклов на их способность окислять альбумин при фотооблучении в насыщенных кислородом и кислород-обедненных растворах.

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

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ БИС(3-ИМИНОИЗОИНДОЛИН-1-ИЛИДЕНИМИНО)-АЗОЛОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

**Данилова Е.А., Петухова Е.А., Суворова Ю.В.**

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

*E-mail: danilova@isuct.ru.*

Бис(1-имино-3-изоиндолин-1-илиденамино)азолы известны еще с прошлого века. В основе их синтеза лежит взаимодействие фталонитрила/алкоксиминоизоиндолина/1,3-дииминоизоиндолина с карбо- или гетероароматическими аминами в спиртовой среде при невысокой температуре. Эти соединения принято рассматривать как строительные блоки для дальнейшей циклизации с целью получения макрогетероциклических соединений симметричного и несимметричного строения.

Использование бис(1-имино-3-изоиндолин-1-илиденамино)азолов позволяет модифицировать периферию макроциклического остова и получать как гомо-, так и смешанно-замещенные соединения. Такой прием дает возможность целенаправленно изменять свойства соединений, в частности, их растворимость.

Бис(1-имино-3-изоиндолин-1-илиденамино)азолы являются структурно нежесткими соединениями с выраженной склонностью к поворотной изомерии, плоской инверсии и таутомерным превращениям, что объясняется присутствием двух тяжелых изоиндольных фрагментов соединенных простой ковалентной связью с карбо- или гетероароматическим фрагментом. Свободное вращение вокруг этой связи предопределяет существование цис- и транс-изомеров. Поэтому для стабилизации более предпочтительной цис-формы предлагается в реакционный центр молекулы вводить металлы [1].

Нами были изучены реакции бис(1-имино-3-изоиндолин-1-илиденамино)азолов с солями двухвалентных металлов. Оказалось, что никель является наиболее предпочтительным атомом, который по своим размерам соответствует координационной полости лиганда.

В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии бис(1-имино-3-изоиндолин-1-илиденамино)азолов с эфиратами бора<sup>III</sup>. Интерес к данной реакции объясняется поиском новых соединений, перспективных для применения в качестве флуоресцентных сенсоров, фотосенсибилизаторов, а также акцепторов для органической электроники.

В докладе приводятся данные по синтезу, очистке и свойствам полученных продуктов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Чешского научного фонда в рамках научного проекта № 20-53-26004.*

## Литература

- [1] Suvorova Yu.V., Kustova T.V., Danilova E.A. Triazole- and Thiadiazolecontaining Macroheterocycles: Review of Main Achievements for Last Decade. *Macroheterocycles*. **2020**, 13 (3), 234–239.

# СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТЕТРАСУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ D-МЕТАЛЛОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

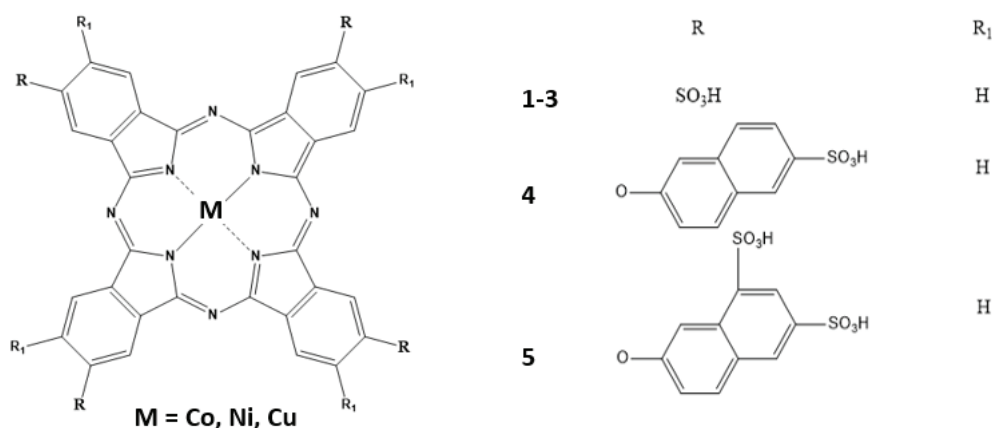
**Дербенева П.Д., Кованова М.А., Вашурин А.С.**

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

*E-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com.*

Фталоцианины и их металлокомплексы уже долгое время привлекают внимание ученых благодаря своей химически инертности и термической устойчивости, полупроводниковым свойствам, а также способности к образованию тонких поликристаллических или аморфных пленок на поверхности различных типов материалов. Имобилизация водорастворимых фталоцианинов на электродах может привести к получению химически модифицированных электродов с заданными электрокаталитическими свойствами.

В настоящем исследовании методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение ряда сульфозамещенных фталоцианинатов кобальта, никеля и меди **1-5**, а также их способность к электроосаждению на золотом электроде в водно-щелочном растворе при pH 12.



Циклические вольтамперограммы регистрировали в  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$  буфере на фоне 0.1 М ТВАР в потенциальном окне от  $-1,2$  до  $0,6$  В при включении электрохимической ячейки по трех-электродной схеме. Электродом сравнения служила система  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в 3,5 М  $\text{KCl}$ , в качестве вспомогательного электрода использовали  $\text{Pt}$ -проволоку. Измерения проводили в инертной атмосфере аргона (99,99 %) при температуре  $25,00 \pm 0,01$  °С.

Для всех соединений были зарегистрированы процессы окисления ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ) и восстановления ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$ ,  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ ) центрального иона металла, а также выявлена активность фталоцианинового кольца. Установлено, что процесс электроосаждения в целом не зависит от природы заместителя во фталоцианиновом макрокольце. Подтверждено, что частицы адсорбируются на поверхности электрода без специфической диффузии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-4839.2022.1.3. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С АКСИАЛЬНО-КООДИНИРОВАННЫМИ N-ДОНОРНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

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

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия.

<sup>2</sup>ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

<sup>3</sup>ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

E-mail: das200261@gmail.com.

В данной работе мы изучили влияние аксиальной координации N-донорных ароматических лигандов на оптические свойства *трет*-бутил-замещенных фталоцианинатов рутения. Для получения комплексов с такими лигандами нами предложен новый двухстадийный подход (Рис. 1), включающий (i) окислительное декарбонилирование комплекса (1) триметиламин-N-оксидом в присутствии избытка Me<sub>3</sub>N с образованием комплекса (2) и (ii-iii) взаимодействие комплекса (2) с избытками N-донорных лигандов L (pyz, bipy) в кипящих хлор- или *о*-дихлорбензоле с образованием комплексов (3) и (4) [1]. Также при синтезе комплекса (4) наблюдалось образование димерного комплекса (5) с мостиковым бипиридиновым лигандом, и кроме того, комплекс (5) был кватернизован под действием CH<sub>3</sub>I с образованием комплекса (6).

Комплексы (3)–(5) содержат дополнительные полосы поглощения при 449, 456 и 480 нм, смещающиеся bathochromно по мере уменьшения электронной плотности на лигандах. Эти нетипичные для фталоцианинов полосы поглощения соответствуют переносу заряда с Ru на аксиальные лиганды, о чем свидетельствовали результаты квантово-химических расчетов с применением упрощенного метода TD-DFT.

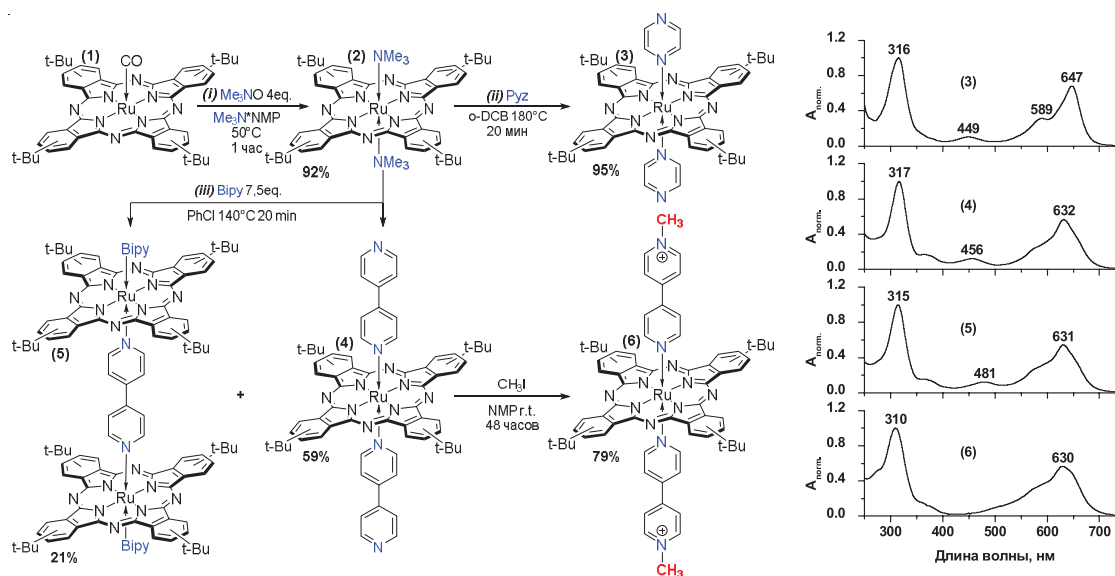


Рис. 1. Схема получения фталоцианинатов рутения с координированными молекулами N-донорных лигандов и электронные спектры поглощения в хлороформе

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-15004 и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021–2023 годы.

## Литература

[1] Dmitrienko A.A. et al. Polyhedron, 2022, 220, 115821.



# НОВЫЕ МОНОБРОМЗАМЕЩЕННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ КАК МОНОХРОМОФОРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ФДТ-АГЕНТОВ

**Догадаева С.А.<sup>1,2</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>, Антина Л.А.<sup>2</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>**

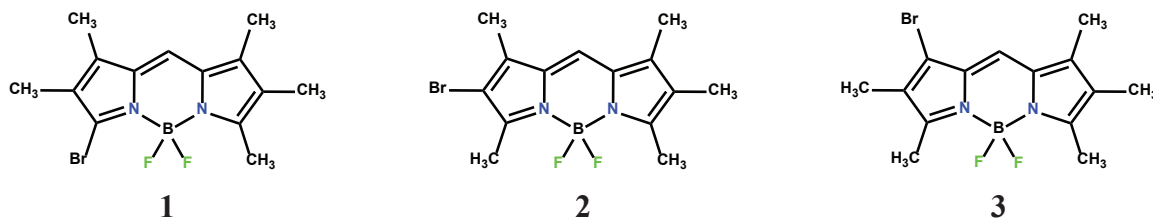
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия.

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

E-mail: [sonya\\_dogadaeva@mail.ru](mailto:sonya_dogadaeva@mail.ru).

В настоящее время, в связи с расширяющимся количеством заболеваний людей, возрастает актуальность разработки новых методик их ранней диагностики и лечения, в том числе, раковых заболеваний. Современные методики диагностики и лечения рака путем ФДТ нуждаются в биосовместимых бифункциональных агентах – люминесцентных биомаркерах и генераторах синглетного кислорода, в качестве которых по сочетанию показателей хромофорно-люминесцентных и генерационных характеристик, фото- и термостабильности, низкой цитотоксичности наиболее хорошо зарекомендовали себя производные бор(III)дипиррометенатов (BODIPY). Однако высокая гидрофобность, склонность к агрегации в физиологических средах осложняют применение большинства BODIPY в ФДТ рака.

Цель исследования заключалась в получении, изучении особенностей молекулярной структуры и спектральных свойств новых  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\beta'$ -монобромдипиррометенатов бора(III) (**1–3**) в растворах органических растворителей, а также в разработке водорастворимых систем их транспорта за счет иммобилизации в металл-органические координационные полимеры (МОКП) и другие наноразмерные носители.



В докладе обсуждаются особенности синтеза и молекулярной структуры комплексов **1-3**, подтвержденные результатами ЯМР<sup>1</sup>H, масс-спектрометрии и РСА. Представлены характеристики хромофорных и флуоресцентных свойств **1-3** в растворителях разной полярности, протонно- и электронодонорной способности, в том числе, время жизни возбужденного состояния и показатели генерации синглетного кислорода. в области 1270–1280 нм. Установлено, что люминофоры **1-3** обладают двойной фотоактивностью, сочетая достаточно высокую интенсивность флуоресценции ( $\phi^f = 0.42-0.90$ ) с эффективной генерацией синглетного кислорода, что обеспечивает одновременную передачу флуоресцентного сигнала для диагностики и цитотоксичность на основе генерации активных форм кислорода для ФДТ. Оценена интенсивность генерации  $^1O_2$  в зависимости как от природы растворителя и позиции атома брома. Красители **1-3** не растворимы в воде, в смесях ТГФ/вода – агрегируют с образованием нефлуоресцирующих H-агрегатов. Для решения проблемы агрегации **1-3** апробированы различные условия импрегнации красителей в металлоорганические каркасы ZIF-8 и подобраны оптимальные системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

# МОНО И БИЯДЕРНЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ КАРБАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Дубинина Т.В.<sup>1</sup>, Белоусов М.С.<sup>1</sup>, Градова М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

<sup>2</sup>ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия.

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

Карбазол-содержащие соединения представляют интерес в разнообразных областях: полимеры на основе карбазолов используются в органической электронике, ряд одобренных препаратов содержит карбазольный фрагмент, например, нестероидный противовоспалительный препарат *Карпрофен*.

В рамках данной работы получены карбазол-аннелированные порфиразины цинка и магния. Показано, что соответствующий порфиразиновый лиганд обладает поглощением в ближней ИК области (рис. 1).

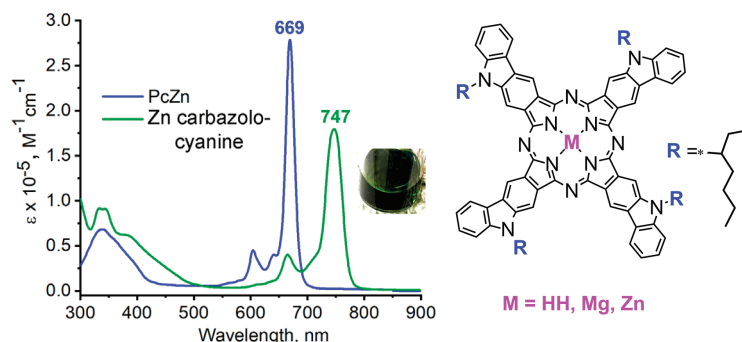


Рис. 1. UV-Vis спектры в пиридине и строение монопорфиразинов

С использованием метода направленной статистической циклизации получены биядерные порфиразины, сочлененные общим карбазольным мостиком и содержащие по периферии макрокольца *трет*-бутильные, фенильные и феноксигруппы. Кроме целевых комплексов методом гель-проникающей хроматографии выделены низкосимметричные порфиразины  $A_3B$  типа со свободными CN группами. Рассчитаны выходы генерации синглетного кислорода и квантовые выходы флуоресценции целевых соединений. Подобраны условия солюбилизации для фенил-замещенного биядерного порфиразина, с использованием Cremophor EL (рис. 2).

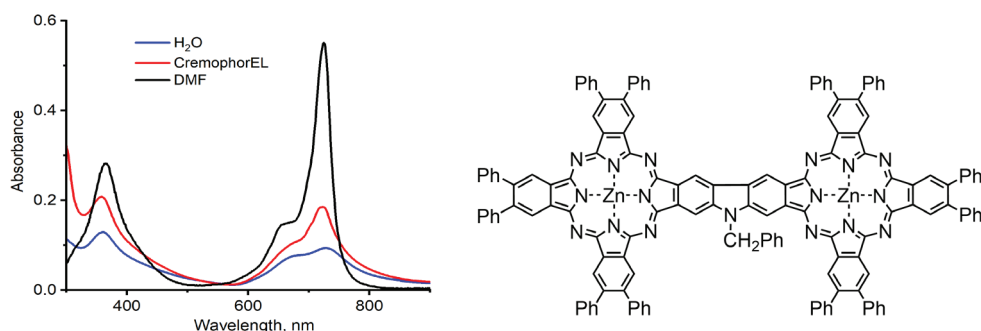


Рис.2. UV-Vis спектры фенил-замещенного биядерного порфиразина и его строение

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00162).

# ГИБРИДНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛО-(ПСЕВДО) КЛАТРОХЕЛАТНЫЕ ТРИС- $\alpha$ -ДИОКСИМАТЫ 3D-МЕТАЛЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ПУТИ СИНТЕЗА И СТРУКТУРА

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

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

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

E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru.

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты [1]) с различными реакционноспособными терминальными донорными или биорелевантными группами являются перспективными молекулярными платформами для создания новых типов современных биоэффекторов и функциональных материалов [2]. Одним из путей функционализации трис-диоксиматных клеточных комплексов 3d-металлов является использование в качестве сшивающих агентов – кислот Льюиса фталоцианинатов [3–5] и порфиринов [6] металлов(IV). Тетрапирроло-(псевдо)клатрохелаты 3d-металлов были получены двумя путями: (а) переметаллированием лабильных триэтилсурьмяных групп их (псевдо)клатрохелатных предшественников под действием фталоцианинатов или порфиринов металлов(IV) [3–6] и (б) прямой одностадийной темплатной конденсацией  $\alpha$ -диоксиматных и тетрапиррольных лигандных синтонов на матрице – ионе соответствующего 3d-металла [7, 8, 10, 11].

Будут представлены как известные [3–8], так и новые данные [9–11] о молекулярном дизайне, путях получения, пространственной и электронной структуре этих гибридных соединений и обсуждены перспективные области их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00765).

## Литература

- [1] Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, 2018, 544 с.
- [2] Антунин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. Успехи химии. **2021**, 90, 895–1107.
- [3] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., S.V. et al. Inorg. Chem. **2005**, 44, 822–824.
- [4] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V. et al. New J. Chem. **2017**, 41, 3251–3259.
- [5] Zelinski G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S. et al. Inorg. Chim. Acta. **2017**, 463, 29–35.
- [6] Dudkin S.V., Erickson N.R. et al. Inorg. Chem. **2016**, 55, 11867–11882.
- [7] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S. et al. Macroheterocycles. **2018**, 11, 418–420.
- [8] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., Belov A.S. et al. Macroheterocycles. **2019**, 12, 193–197.
- [9] Voloshin Y.Z., Dudkin S.V., Belova S.A. et al. Molecules. **2021**, 26, 336.
- [10] Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A. et al. Dalton Trans. **2022**, 51, 5649–5659.
- [11] Chuprin A.S., Dudkin S.V., Belova S.A. et al. New J. Chem. **2022**, DOI: 10.1039/D2NJ01560A.

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАКИС-4-[3/4-(3,4-ДИЦИАНОФЕНОКСИ) ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**Ерзунов Д.А., Тонкова С.А., Вашурин А.С.**

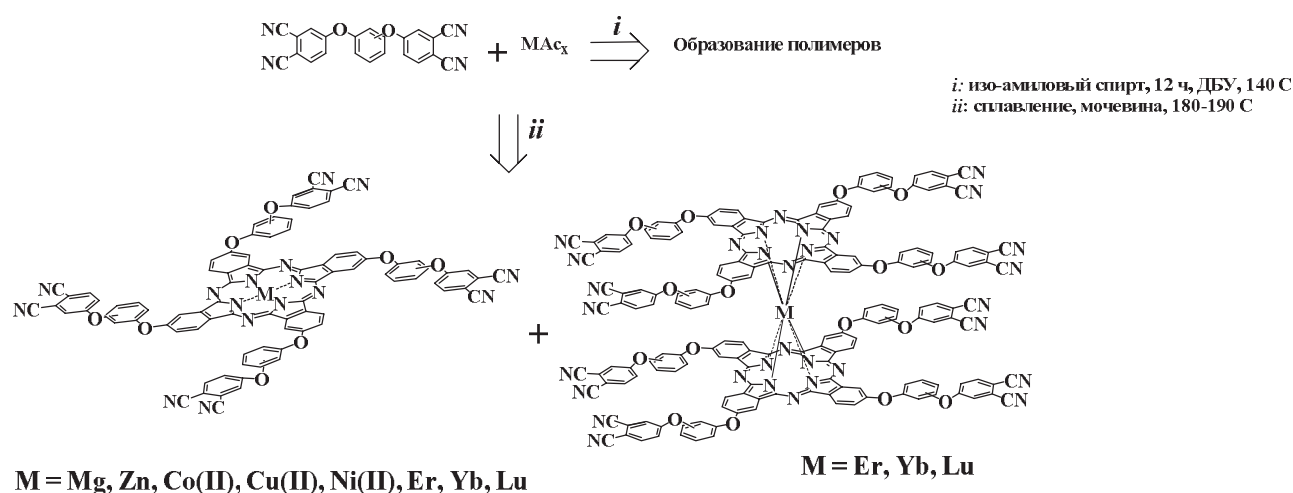
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

Циано- замещенные фталоцианинаты представляют широкий интерес как стартовые соединения для получения полифталоцианиновых макроструктур, ковалентно-связанных по периферии. Подобные соединения находят применение в оптике ввиду наличия нелинейно-оптических свойств третьего порядка. За счет введения различных центральных атомов металлов открывается возможность получения как гомо- так и гетеро- полиядерных структур, за счет чего становится возможной тонкая селективная настройка свойств получаемого соединения исходя из заданных требований.

В настоящей работе были получены некоторые комплексы s-, d- и f- металлов с дициано- феноксизамещенными фталоцианиновыми лигандами и определены основные закономерности в изменении их спектрально-люминесцентных, каталитических и фотофизических свойств в зависимости от структуры.

Синтез фталоцианинатов проводили методом темплатного сплавления в отсутствие растворителя с использованием соответствующих замещенного фталодинитрила и соли металла с молярным соотношением 4 : 1 в случае монопалубных (Схема 1) и 8:1 для двухпалубных структур соответственно при температуре порядка 180–190 °С в течение 20–40 минут. Очищались комплексы при помощи многоступенчатой колоночной хроматографии.

Соединения были идентифицированы с использованием ИК и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрического метода анализа. Для комплексов были изучены спектрально-люминесцентные свойства, определены агрегационные характеристики в различных растворителях, рассчитаны фотофизические параметры процессов флуоресценции, ее тушения, а также квантовые выходы синглетного кислорода.



**Схема 1.** Получение фталоцианинатов различных металлов с дицианофеноксильным замещением монопалубного и сэндвичевого строения

# ЭЛЕКТРОННОЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА С ЦИНКОМ, КАДМИЕМ, АЛЮМИНИЕМ, ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, ТИТАНИЛОМ И ВАНАДИЛОМ

**Ерошин А.В.<sup>1</sup>, Отлёттов А.А.<sup>1,2</sup>, Жабанов Ю.А.<sup>1</sup>**

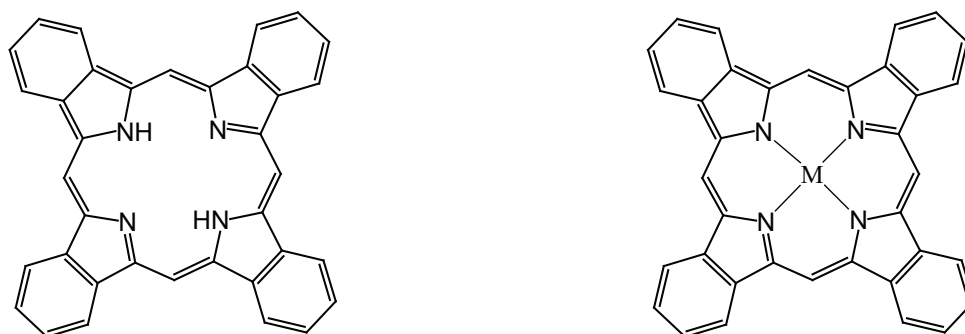
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия.

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва, Россия.

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

Макрогетероциклические соединения на основе пиррола применяются во многих областях в качестве катализаторов, полупроводников, нелинейно-оптических материалов. При этом свойства молекул напрямую зависят как от природы металла, так и от наличия периферийных заместителей.

Геометрическое и электронное строение молекул тетрабензопорфирина, и его комплексов с Zn, Cd, Al(Cl), Ga(Cl), In(Cl), Fe, TiO, VO (Рис. 1) были исследованы при помощи квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности в приближении PBE0/def2-TZVP. Для определения характеристик связи металл-лиганд был произведен NBO-анализ распределения электронной плотности в указанных молекулах.



**Рисунок 1.** Модель молекулы тетрабензопорфирина (слева) и его металлокомплексов (справа)

Установлено, что металлокомплексы тетрабензопорфирина без аксиального лиганда ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}$ ) имеют плоское строение и обладают точечной группой симметрии  $D_{4h}$ , а безметалльный лиганд также имеет плоскую структуру, но с симметрией  $D_{2h}$ . В то же время комплексы с Al, Ga, In, VO, TiO характеризуются искажением типа «doming» и симметрией  $C_{4v}$ . При этом стоит отметить, что природа металла незначительно влияет на геометрические параметры макроциклического остова.

Согласно результатам квантово-химических расчетов, в случае комплекса с железом основным электронным состоянием является конфигурация с мультиплетностью  $m = 3$ . Синглетное ( $m = 1$ ) и квинтетное ( $m = 5$ ) состояния имеют более высокие энергии, на 32 и 3 ккал/моль соответственно.

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



# ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБКИХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

**Ибрагимова А.А.<sup>1</sup>, Коновалова Н.В.<sup>1</sup>, Масталиева В.А.<sup>2</sup>, Неплох В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия.

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

В последние годы большой интерес вызывают нитевидные нанокристаллы, инкапсулированные в силиконовую мембрану, способные преобразовывать инфракрасное излучение света в видимый путем генерации второй гармоники. Силиконовые мембраны удваивают частоту падающего излучения, позволяя визуализировать ИК-излучение в диапазоне 800-1400 нм [1].

Установлено, что производные тетрафенилпорфиринов с нецентросимметричными хромофорами способны генерировать вторую гармонику [2], поэтому предложено диспергировать производные тетрафенилпорфирина с донорной и акцепторной группами в силиконовую мембрану для усиления генерации второй гармоники.

На первом этапе получены соединения, имеющие донорные и акцепторные заместители: 5-(пара-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и 5-(пара-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, которые затем были использованы для изготовления гибких структур на основе нитевидных нанокристаллов: S491 (25 мкм – GaAs) и S561 (18 мкм – GaPAs).

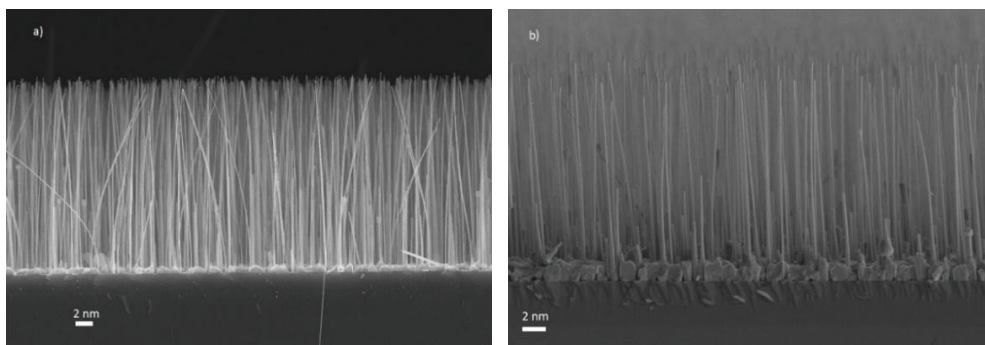


Рис. 1. РЭМ-изображение образцов: а) S491 (GaAs) б) S561 (GaPAs)

Производные тетрафенилпорфирина нанесены двумя способами: первый – порфирины диспергированы в полидиметилсилоксан, и затем образцы S491 (GaAs) и S561 (GaPAs) нитевидных нанокристаллов инкапсулированы в полученный полимер с помощью высокоскоростного центрифугирования, второй – растворы порфиринов нанесены на поверхность образцов нанокристаллов и затем инкапсулированы в полидиметилсилоксан. Образцы отверждены, затем обработаны в плазме для открытия вершин нанокристаллов и мембраны срезаны с ростовой подложки металлическим лезвием. Полученные таким образом мембраны предполагается исследовать на способность генерации второй гармоники.

## Литература

- [1] Fedorov V.V., Bolshakov A., Sergaeva O., Neplokh V., Markina D., Bruyere S., Saerens G., Petrov M.I., Grange R., Timofeeva M., Makarov S.V., Mukhin I.S. Gallium Phosphide Nanowires in a Free-Standing, Flexible, and Semitransparent Membrane for Large-Scale Infrared-to-Visible Light Conversion. *ACS nano*. 2020, 14, 10624–10632.
- [2] Khadria A., Fleischhauer J., Boczarow I., Wilkinson J.D., Kohl M.M., Anderson H.L. Porphyrin Dyes for Nonlinear Optical Imaging of Live Cells. *iScience*. 2018, 4, 153–163.

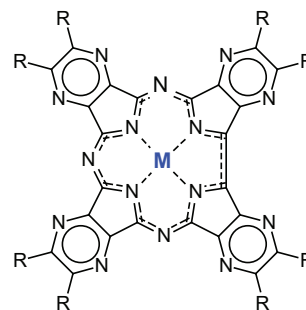
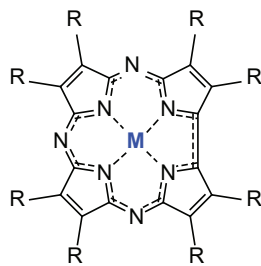
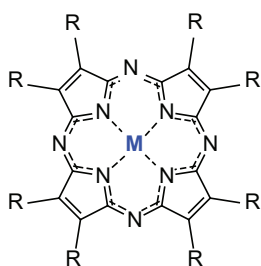
# КОМПЛЕКСЫ КОРРОЛАЗИНОВ И ПОРФИРАЗИНОВ С НЕМЕТАЛЛАМИ

**Иванова С.С., Рычихина Е.Д., Попов А., Стужин П.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*E-mail: svsviv@isuct.ru.*

Комплексы порфиразинов, Pz, и их производных с неметаллами – P(V) и Si(IV) обладают большим преимуществом – возможностью ковалентного связывания с двумя аксиальными лигандами. При этом аксиальные и периферические заместители, а также модификация макроцикла путем его сжатия (в корролазинах, Cz), позволяют изменять спектральные характеристики и придавать соединениям необходимые фотофизические свойства. До сих пор главным образом были получены и исследованы комплексы фосфора(V) с (тетрабензо)порфиразинами, а для кремния(IV) – с тетрабензокорролазинами. В данной работе обсуждаются синтетические подходы к получению комплексов Si(IV) и P(V) октафенилзамещенных порфиразина (1, 2) и корролазина (3, 4), а также тетрапирозин-аннелированного корролазина (5). Рассматривается влияние центрального атома и последствия «сжатия» макроцикла (Pz→Cz) на фотохимические свойства комплексов, способность к генерации синглетного кислорода. При сульфохлорировании (1–3, 5) и их последующем гидролизе образуются водорастворимые сульфопродукты (6–9). Спектры поглощения и флуоресценции комплексов фосфора (6, 8, 9) чувствительны к pH водных растворов вследствие кислотной ионизации (OH)<sub>2</sub>P группы в основной среде и могут быть перспективны в качестве флуоресцентных сенсоров кислотности биологических сред.



**M**: O=P(OH), R: Ph (1); PhSO<sub>3</sub>H (6)    **M**: P(OH)<sub>2</sub>, R: Ph (3); PhSO<sub>3</sub>H (8)    **M**: P(OH)<sub>2</sub>, R: Ph (5); PhSO<sub>3</sub>H (9)  
**M**: Si(OH)<sub>2</sub>, R: Ph (2); PhSO<sub>3</sub>H (7)    **M**: Si(OH), R: Ph (4)

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-53-26004 Чехия-а).*

# АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНА С УСИЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

**Ковкова У.П., Скворцов И.А., Стужин П.А.**

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

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

Поиск возможностей использования альтернативных источников энергии является актуальной задачей в современном мире. Субфталоцианины, благодаря своей структуре, обладают свойствами и характеристиками, которые можно применить в органической электронике, например в фотовольтаике. Так незамещённые субфталоцианины используются в качестве материалов, обладающих p-проводимостью. Среди молекул, обладающих n-типом проводимости, фуллерены занимают лидирующие позиции, несмотря на существенные недостатки, ограничивающие их использование [1]. Галогенирование – стандартный способ получения проводимости n-типа в твёрдом теле, образуемом небольшими полисопряжёнными молекулами. В связи с этим галогенированные субфталоцианины (додека- и гексагалогенированные) были недавно предложены как перспективные акцепторные материалы для фотовольтаики [2]. Однако не только галогенирование, но также замещение атома углерода в бензольных кольцах на гетероатом приводит к увеличению электроноакцепторных свойств субфталоцианиновой молекулы. В нашей работе мы сочетали два метода модификации – галогенирование и азамещение. Путем реакции циклотримеризации производных фталонитрила были получены две серии несимметричных аналогов субфталоцианина, содержащие один или два дихлор-пиразиновых фрагмента (Рис.1).

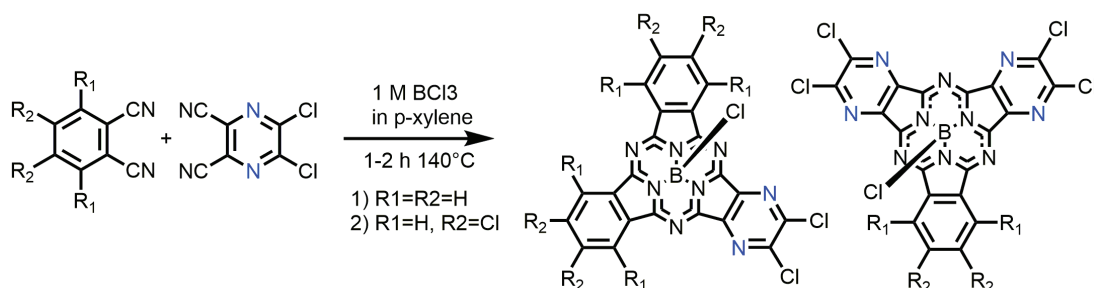


Рис. 1. Схема синтеза

Строение молекул полученных порфиразинов было охарактеризовано с помощью MALDI-TOF масс-спектрологии и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Изучены спектрально-люминесцентные свойства. Обсуждаются окислительно-восстановительные свойства полученных макроциклов, а также процессы их фотодеструкции в растворителях различной полярности и в тонких пленках.

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

## Литература

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

# ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНА А<sub>2</sub>ВС-ТИПА

**Коробков С.М.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>1</sup>, Ходан А.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия.

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

E-mail: skor42@inbox.ru.

Разработка новых функциональных материалов, обладающих выдающимися свойствами – интенсивно развивающееся направление химии [1]. Создание гибридных материалов на основе порфиринов предполагает проведение комплексного и объёмного исследования на стыке наук, что могло бы позволить использовать уникальные физико-химические свойства данных макроциклических соединений для решения прикладных задач.

Наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), модифицированный слоем SiO<sub>2</sub> (НОАМ) может быть использован в качестве подложки гибридного материала. НОА – высокопористый материал с фибриллярной структурой, химическая формула которого может быть записана как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O, где n~3.6 [2]. К настоящему моменту в литературе существует только один пример иммобилизации тетрапиррольной молекулы на поверхность НОАМ [3].

Данная работа демонстрирует разработанный метод синтеза несимметричных имидазолзамещённых порфиринов А<sub>2</sub>ВС-типа. Полученный порфирин содержит якорную группу для иммобилизации на поверхность НОАМ, а также модельный полиароматический фрагмент, связанный с макроциклом через имидазолильный гетероцикл.

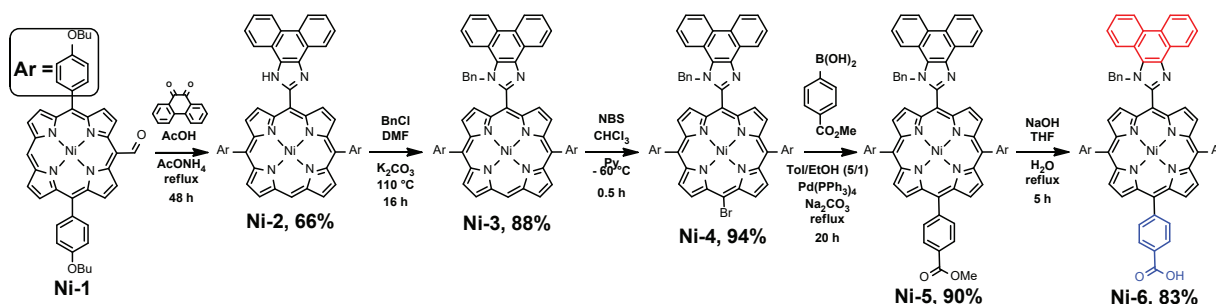


Схема 1. Направленный синтез порфирина

В работе изучены особенности реакционной способности полученных соединений, обоснован выбор последовательности синтеза, отработан эффективный способ получения целевой молекулы.

Обнаружены и изучены динамические процессы в серии молекул Ni-4 – Ni-6, которые вели к значительному уширению сигналов в спектрах ЯМР.

Соединение Ni-6 было иммобилизовано на поверхность НОАМ, массовая доля порфирина в гибридном материале составила 14 %. Гибридный материал охарактеризован методом спектроскопии диффузного рассеяния и РФЭС, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные в ходе работы данные планируется использовать для создания каталитически активных гибридных материалов.

## Литература

- [1] Thomas A. *Angew. Chemie – Int. Ed.* **2010**; 49: 8328–8344.
- [2] Khodan A, Nguyen THN, Esaulkov M, Kiselev MR, Amamra M, Vignes J-L and Kanaev A. *J. Nanoparticle Res.* **2018**; 20: 194.
- [3] Martynov AG, Bykov A V., Gorbunova YG, Khodan AN and Tsvadze AY. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **2018**; 54: 185–191.

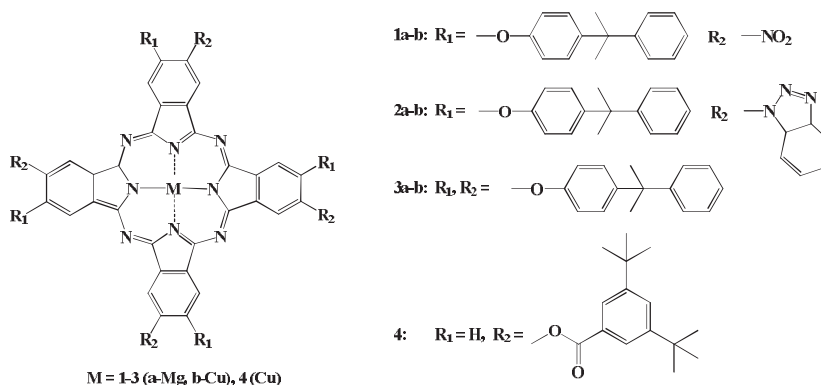
# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ МАГНИЯ (II) И МЕДИ (II)

**Кострова Е.А., Малясова А.С.**

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

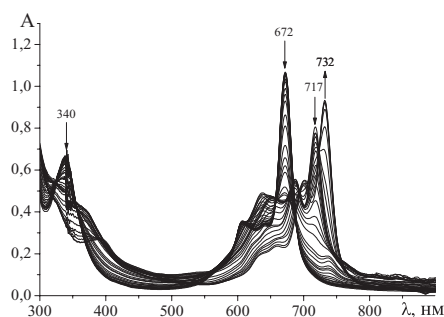
*E-mail: bubnalla@yandex.ru.*

Фталоцианины давно себя зарекомендовали в качестве сенсоров, полупроводников, материалов для нелинейной оптики, фотодинамической терапии и катализаторов структурирования силиксандиолов. Однако практическое использование невозможно без четкого знания поведения новых макрогетероциклических соединений в кислотно-основных средах, а также их устойчивости при действии ультрафиолета.

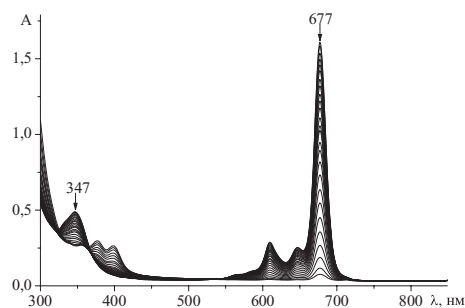


В работе показано состояние фталоцианинатов магния (II) и меди (II) (**1-4**) в среде дихлорметан – трифторуксусная кислота (Рис. 1). Введение электронодонорных заместителей приводит к сильному росту значения рК<sub>a</sub>, а введение иона Cu<sup>2+</sup> в макроцикл фталоцианина повышает основность мезоатомов азота благодаря значительному ионному характеру комплекса.

Исследована устойчивость фталоцианинатов меди (II) и магния (II) (**1-4**) различного строения к действию УФ-излучения в бензоле при 20 °С. Под действием УФ-излучения в электронном спектре всех комплексов фталоцианинов в определенный период времени наблюдается постепенное уменьшение интенсивности Q-полосы и деструкция комплексов до бесцветных продуктов (Рис. 2). В работе установлено, что введение электронодонорных заместителей повышает устойчивость макроцикла.



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения **CuPc (4)** в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (C<sub>CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H</sub> = 0,005 ÷ 10,87 моль/л)



**Рис. 2.** Изменение ЭСП фталоцианина **CuPc (4)** в бензоле под действием УФ-излучения



# ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**Крот А.Р.<sup>1</sup>, Сергеева И.А.<sup>1</sup>, Фёдорова К.В.<sup>1</sup>, Тараканов П.А.<sup>2,3</sup>, Пушкарев В.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физиологически активных соединений РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

e-mail: ar.krot@physics.msu.ru, sergeeva@physics.msu.ru

Работа посвящена исследованию наночастиц, порфиразиновых и фталоцианиновых фотосенсибилизаторов (ФС). Указанные наночастицы являются потенциально перспективными фармакоформами, которые применяются в качестве светочувствительных веществ при фотодинамической терапии (ФДТ) [1].

ФДТ признана одновременно минимально инвазивной и минимально токсичной стратегией противоопухолевого лечения [2]. Метод основан на применении ФС, способных накапливаться в тканях злокачественных новообразований ввиду особенностей их структуры (эффект удержания и увеличенной проницаемости). Поэтому предопределение размеров наночастиц ФС является ключевым фактором их эффективного накопления в патогенных тканях [3].

Для определения характерного размера наночастиц ФС был использован метод динамического рассеяния света (ДРС), позволяющий оценивать флуктуации рассеянного света, отражающие динамику микроструктурных процессов дисперсных систем. Данный метод имеет ряд преимуществ, по сравнению с другими методами определения размера наночастиц, позволяя определять эффективный гидродинамический радиус частиц в жидких средах, не оказывая влияния на структуру фотосенсибилизатора.

В работе были определены факторы, влияющие на результат проведенных измерений, а также возможные ограничения применения метода ДРС при исследовании указанных объектов. Подобраны оптимальные методы обработки и получены достоверные размеры наночастиц, являющихся перспективными фотосенсибилизаторами 3го поколения. Было обнаружено увеличение средних значений гидродинамического радиуса наночастиц при росте относительной концентрации поливинилпирролидона (ПВП), выступающего в качестве поверхностно активного вещества.

*Работа выполнена при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».*

## Литература

- [1] Karges J. Clinical Development of Metal Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy of Cancer. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. V. 61. № 5.
- [2] Josefsen Leanne B. Boyle Ross W. Photodynamic Therapy and the Development of Metal-Based Photosensitisers. *Metal-Based Drugs*. 2008.
- [3] Maeda H. The 35th Anniversary of the Discovery of EPR Effect: A New Wave of Nanomedicines for Tumor-Targeted Drug Delivery. *Journal of personalized medicine*. 2021. V. 11. № 3. P. 229.

# ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ГРУППАМИ

**Кукушкина Н.В.<sup>1,2</sup>, Моршнев Ф.К.<sup>1,2</sup>, Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Соломонова Н.Н.<sup>3</sup>,  
Лялякина Е.В.<sup>3</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>**

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

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

<sup>3</sup> Ивановская областная клиническая больница, Иваново, Россия

e-mail: nataliakukushkina05.1998@mail.ru

В 2014 году Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) опубликовала отчет, в котором предупреждала о приближении «постантибиотической» эры, когда бактерии будут резистентны ко всем известным антибиотикам, а незначительные травмы и распространенные инфекции вновь станут смертельными, как это было до открытия антибиотиков. На сегодняшний день такие бактерии как *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* и виды *Enterobacter* зачастую уже не поддаются традиционной антибиотикотерапии.

Антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) является перспективным решением для лечения инфекционных заболеваний, резистентных к антибиотикам. Она способна приводить к гибели различных патогенов за счет серии фотохимических реакций между квантами света определенной длины волны, молекулярным кислородом и фотосенсибилизатором (ФС). Под ФС понимают краситель, который способен поглощать и преобразовывать свет в энергию химических процессов. Как и к любому фармацевтическому препарату, к фотосенсибилизаторам предъявляется ряд требований: эффективная генерация синглетного кислорода, оптимальное соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств, селективное накопление в клетках-мишенях или на их поверхности, минимальная цитотоксичность в отношении здоровых клеток и максимальная – для атипичных клеток, а также наличие в структуре ФС одной или нескольких катионных групп, что существенно увеличивает проницаемость клеточной мембраны грамотрицательных микроорганизмов.

В данной работе оценивается эффективность катионных (ФС I и II) и анионных (ФС III) фотосенсибилизаторов хлоринового типа в отношении нозокомиальных условно-патогенных грамотрицательных штаммов бактерий. Исследования показали, что ФС I и II проявляют себя как более эффективные препараты для АФДТ, чем ФС III. Так, фотоинактивация грамотрицательных патогенов катионными ФС с концентрацией  $5 \times 10^{-5}$  моль/кг и дозой облучения 40 Дж/см<sup>2</sup> приводит к уничтожению бактерий ниже предела их обнаружения, в то время как фотосенсибилизатор анионного типа в тех же условиях снижает количество колониеобразующих единиц (КОЕ) лишь на порядок. Тем не менее, увеличение концентрации ФС III, дозы облучения до 80 Дж/см<sup>2</sup> и введение в раствор анионного фотосенсибилизатора потенцирующих агентов также позволяет достичь гибели грамотрицательных патогенов ниже предела их обнаружения.

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

# ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРА(ФЕНИЛ/ПЕРФТОРФЕНИЛ)- ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II)

Куручкин И.Ю.<sup>а</sup>, Ольшевская В.А.<sup>б</sup>, Зайцев А.В.<sup>б</sup>, Гиричев Г.В.<sup>а</sup>

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

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

E-mail: [ivan.kurochkin.95@bk.ru](mailto:ivan.kurochkin.95@bk.ru).

Методом газовой электронографии (ГЭ) получены экспериментальные геометрические параметры свободных молекул 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H<sub>2</sub>TPP) и 5,10,15,20-тетра(фенил/перфторфенил)-порфиринов платины(II) (PtTPP, PtF<sub>5</sub>TPP). Стартовые модели молекул построены на основе геометрий, оптимизированных в приближении B97D/сс-pVTZ(H, C, N, F), aug-сс-pVTZ-PP(Pt). Структурный анализ выполнен с помощью программы UNEX (<http://unexprog.org/>).

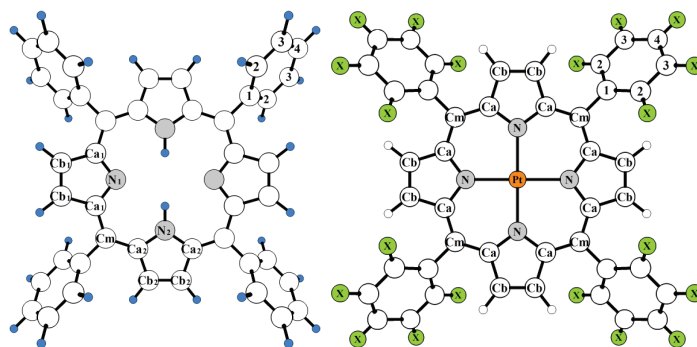


Рис. 1. Модель H<sub>2</sub>TPP, PtTPP (X:H) и PtF<sub>5</sub>TPP (X:F) с обозначениями атомов

Таблица 1. Основные геометрические параметры H<sub>2</sub>TPP, PtTPP и PtF<sub>5</sub>TPP по данным ГЭ и КХ (расстояния в Å, углы в град.)

	ГЭ r <sub>hl</sub>			B97D r <sub>e</sub>		
	H <sub>2</sub> TPP <sub>ave</sub> (C <sub>2v</sub> )	PtTPP (D <sub>2d</sub> )	PtF <sub>5</sub> TPP (D <sub>2d</sub> )	H <sub>2</sub> TPP <sub>ave</sub> (C <sub>2v</sub> )	PtTPP (D <sub>2d</sub> )	PtF <sub>5</sub> TPP (D <sub>2d</sub> )
r(Pt-N)/r(Y-N)	2.068(7)	2.027(4)	2.032(5)	2.080	2.032	2.030
r(N-N)	4.159	4.053	4.064	4.159	4.064	4.060
r(C <sub>m</sub> -C <sub>m</sub> )	6.913	6.909	6.881	6.936	6.913	6.887
r(C <sub>a</sub> -N)	1.375(3)	1.383(3)	1.378(3)	1.371	1.383	1.380
r(C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> )	1.451(3)	1.440(3)	1.437(3)	1.446	1.440	1.440
r(C <sub>b</sub> -C <sub>b</sub> )	1.372(3)	1.359(3)	1.354(3)	1.364	1.360	1.359
r(C <sub>m</sub> -C <sub>a</sub> )	1.411(3)	1.398(3)	1.393(3)	1.410	1.399	1.395
r(C <sub>Ph</sub> -C <sub>Ph</sub> ) <sub>ave</sub>	1.400(3)	1.399(3)	1.396(3)	1.399	1.399	1.398
r(C <sub>m</sub> -C <sub>Ph1</sub> )	1.505(3)	1.499(3)	1.489(3)	1.491	1.492	1.492
r(C-F) <sub>ave</sub>	–	–	1.337(3)	–	–	1.340
R <sub>f</sub> , %	4.5	4.0	4.4			

Результаты ГЭ находятся в приемлемом согласии с КХ расчетами. Введение атома платины заметно уменьшает размеры координационной полости: расстояние r(Pt-N)/r(Y-N) по ГЭ – 2.068(7), 2.027(4), 2.032(5) Å для H<sub>2</sub>TPP<sub>ave</sub>, PtTPP и PtF<sub>5</sub>TPP. Замена атомов водорода на атомы фтора в фенильных заместителях, существенно не сказывается на геометрической структуре порфиринового макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 20-13-00359)

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

**Курьянова А.С.<sup>1</sup>, Савко М.А.<sup>1</sup>, Аксенова Н.А.<sup>1,2</sup>, Глаголев Н.Н.<sup>1</sup>, Соловьева А.Б.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Россия

E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

Бенгальский розовый (БР) – анионный краситель флуороновой природы, является эффективным фотосенсибилизатор (ФС) генерации синглетного кислорода ( $\Phi\Delta=0.76$ ). Низкая темновая токсичность, наличие бактерицидных свойств и низкая стоимость препарата является основными достоинствами БР по сравнению с порфириновыми ФС (ПФС) [1]. БР ограничено используется в фотодинамической терапии (ФДТ), ввиду образования прочных агрегатов в водных растворах при концентрациях выше  $2 \times 10^{-6}$  М, что приводит к снижению эффективности генерации синглетного  $^1\text{O}_2$  кислорода [2]. Ранее нами было показано, что некоторые амфифильные полимеры (АП) образуют с ПФС в воде слабосвязанные комплексы, что способствует разагрегации и увеличению фотосенсибилизирующей активности ПФС в модельных процессах фотоокисления [3]. В данной работе изучено влияние амфифильных полимеров на состояние молекул красителя и фотокаталитическую активность БР в генерации синглетного  $^1\text{O}_2$  кислорода в водном растворе.

Показано, что происходит батохромный сдвиг обеих полос поглощения на 5–15 нм и рост оптической плотности полосы поглощения БР при 550 нм в присутствии АП. Наблюдается увеличение в 2–5 раз интенсивности (I) флуоресценции БР. Можно полагать, что в присутствии АП происходит дезагрегация существующих в растворе димеров БР. Наибольший эффект в обоих случаях зафиксирован для ПВП. В структуре ПВП содержатся гидрофобные (винильные) и гидрофильные (пирролидоновые), фрагменты, которые образуют водородные связи и комплексы с рядом ароматических соединений, имеющих отрицательный заряд.

Наибольшее влияние на фотокаталитическую активность БР в модельной реакции фотоокисления триптофана оказывают плюроники F108 и F127, что связано со способностью плюроников в водных растворах к мицеллообразованию. В то же время, ПВП представляет собой глобулу и может связывать БР и субстрат на разных участках своих макромолекул, что ведет к снижению эффективной константы скорости  $k_{\text{eff}}$

Таким образом, АП взаимодействуют с БР в воде. Механизм взаимодействия зависит от природы полимера. Взаимодействия между БР и АП приводят к изменению функциональных свойств красителя, что может стать основой для создания перспективных препаратов для лечения бактериальных заболеваний методом ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-32-90097/20).

## Литература

- [1] Vanerio N. et al. Biomedical Applications of Photo- and Sono-Activated Rose Bengal: A Review. *Photomedicine and Laser Surgery*. **2019**, V. 37, №7, 383–394.
- [2] Xu D. and Neckers D.C. Aggregation of rose bengal molecules in solution *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1987**, V. 40, 361–370.
- [3] Rudenko T.G. et al. Specific features of early stage of the wound healing process occurring against the background of photodynamic therapy using fotoditazin photosensitizer–amphiphilic polymer complexes. *Photochemistry and Photobiology*. **2014**, 90(6), 1413–22.

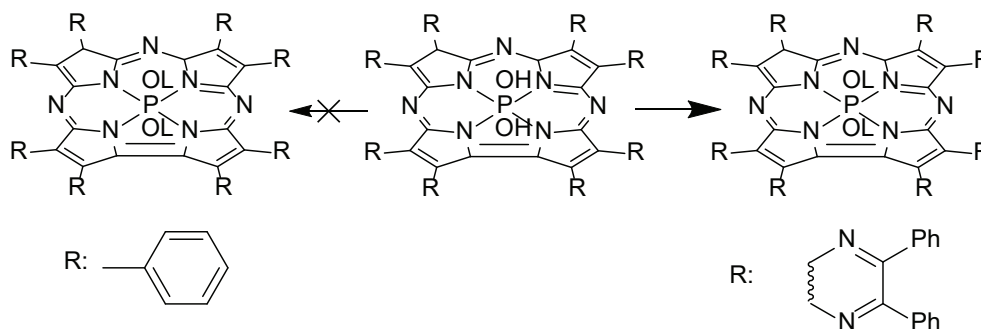
# ВЛИЯНИЕ ПИРАЗИНОВОГО АННЕЛИРОВАНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОРРОЛАЗИНОВ ФОСФОРА(V)

**Лазовский Д.А.<sup>1</sup>, Скворцов И.А.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

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

E-mail: lazolvo@mail.ru.

Сокращение одного из мезо-атомов азота в порфиринах или фталоцианинах приводит к появлению у конечного макроцикла уникальных свойств. Образующийся сокращенный макроцикл – корролазин – обладает существенно изменившимися химическими, спектральными и фотофизическими свойствами, что особенно важно возросшей способностью к генерации активных форм кислорода [1]. Это открывает перспективы их использования в медицине, например, в фотодинамической терапии.



Несмотря на свои прекрасные спектральные свойства, особенностями данных соединений необходимо грамотно распоряжаться. С этой целью была продолжена работа над аксиальной модификацией полученных корролазинов. Ранее нами уже был получен ряд аксиальных комплексов пиразин-аннелированного корролазина фосфора и выявлена возможность придания «переключаемости» свойствам конечного продукта [2]. В данной работе рассмотрено влияние пиразинового аннелирования в октафенилзамещенных корролазинах фосфора (V) на возможность аксиального замещения, а также на спектральные свойства. Также оценено влияние пиразиновых фрагментов на процесс сокращения макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-53-26004).

## Литература

- [1] Zhang X. Tetrabenzotriazacorrole: Its synthesis, reactivity, physical properties, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 285, 52-64
- [2] Lazovskiy D.A., Skvortsov I.A., Novakova V., Stuzhin P.A. Phosphorus(v) tetrapyrazinocorrolazines bearing axial aryloxy groups as pH-sensitive fluorophores and photosensitizers. *Dalton Transactions*, **2022**, 51, 5687–5698.



# АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫЕ ТРИАДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА ОЛОВА (IV): СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

**Лебедев И.С., Мамардашвили Н.Ж.**

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

Порфирилаты олова (IV), благодаря высокой устойчивости и доступности представляют особый интерес для создания на их основе функциональных материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Хотя способность порфирилатов олова (IV) к флуоресценции выражена слабо ( $\Phi \approx 0.03-0.05$ ), благодаря процессам экстраординации лигандов различной природы, их спектрально-флуоресцентные свойства можно существенно модифицировать.

В настоящей работе представлена методика синтеза аксиально-координированных триад на основе дигидрокси-5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирина олова(IV) и производных флуоресцеина, а также анализ спектрально-флуоресцентных свойств полученных систем.

Реакцией комплексообразования с пятикратным избытком хлоридом олова(II) из исходного 5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирина был получен дигидрокси-5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирилат олова(IV), который в дальнейшем использовался для синтеза аксиально-координированных триад с производными флуоресцеина (Схема. 1). Выход конечных продуктов составлял 60–80 %. Полученные соединения были идентифицированы с помощью ЭСП, МС и  $^1\text{H}$ -ЯМР.

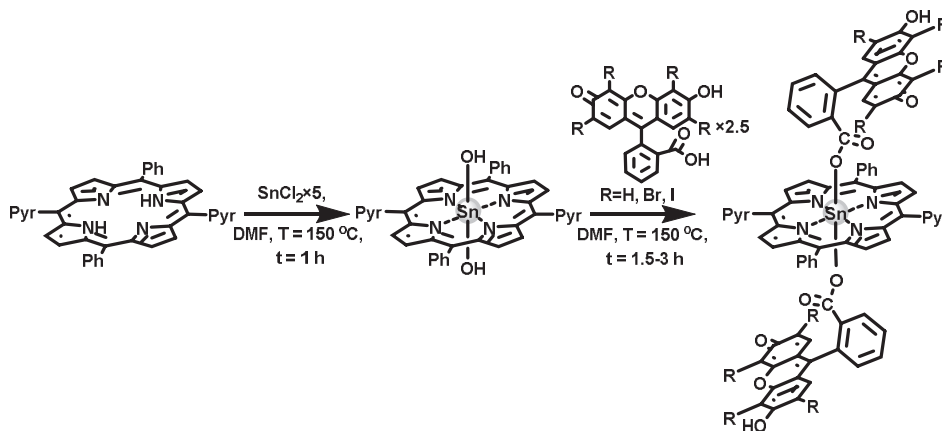


Схема 1. Синтез диаксиальных комплексов порфирина олова(IV)

Для полученных аксиально-координированных триад были изучены зависимости интенсивности и квантового выхода флуоресценции от температуры, вязкости и кислотности среды.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для полученных соединений характерно тушение флуоресценции при повышении температуры, существенное возгорание при повышении вязкости в неполярных средах, а также высокая чувствительность к изменению кислотности среды ( $C_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 10^{-6}-10^{-7}$  моль/л).

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

# ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННЫХ МЕЗО-ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНОВ

**Любимцев А.В.<sup>1</sup>, Семейкин А.С.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия.

E-mail: lyubimtsev\_av@isuct.ru.

Успешное развитие и широкое внедрение метода ФДТ в лечении онкологических заболеваний определяет возрастающий интерес исследователей к возможностям применения данного метода в других областях медицины, в том числе в офтальмологии, стоматологии, гнойной хирургии и др. Во многих странах мира ученые и клинические специалисты ведут исследования, направленные на разработку новых и оптимизацию уже существующих режимов ФДТ злокачественных опухолей различных морфологических типов и локализаций, а также на создание новых более эффективных и безопасных лекарственных средств – фотосенсибилизаторов, среди которых, наряду с известными природными хлоринами (хлорин *e<sub>6</sub>*), всё большую популярность приобретают их синтетические аналоги.

Настоящее исследование посвящено обзору методов получения синтетических хлоринов, начиная с первых сообщений их обнаружения и заканчивая современными направленными методами их получения.

Объектами экспериментальных исследований явились гидрированные производные **2** и **3**, полученные восстановлением 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)порфина **1**.

Впервые проведено детальное экспериментальное изучение реакции 3-пиридилпорфина **1** в условиях диимидного восстановления. Определены оптимальные условия проведения реакции получения композиций, содержащих хлорин **2** и бактериохлорин **3** контролируемого состава. Методом электронной спектроскопии проведен контроль протекания процесса и определены основные характеристичные этапы реакции.

Дана сравнительная характеристика реакционной способности 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)порфина **1** и 5,10,15,20-тетрафенилпорфина в исследуемом процессе. Предложен новый метод диимидного восстановления порфирина **1** «в плаве», позволяющий значительно сократить время процесса и исключить применение токсичных органических растворителей.

Предложен метод получения фоточувствительной водорастворимой композиции контролируемого состава, содержащей тетратозилаты 5,10,15,20-тетра-(*N*-Ме-пиридин-3-ил)хлорина **4** и 5,10,15,20-тетра-(*N*-Ме-пиридин-3-ил)бактериохлорина **5**.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0008).*

# КОНФОРМАЦИОННО-ПОДВИЖНЫЕ ТРЕХПАЛУБНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ КАК НОВЫЙ КЛАСС МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

**Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Синельщикова А.А.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>1</sup>, Киракосян Г.А.<sup>1,2</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

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

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

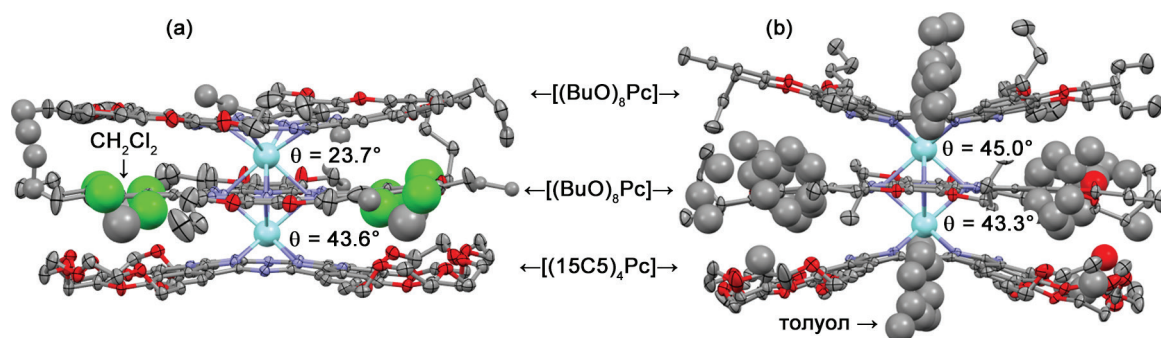
E-mail: martynov@phyc.che.ac.ru.

Широкие возможности модификации лигандов в составе сэндвичевых фталоцианинатов РЗЭ и способность таких комплексов к участию в процессах самосборки делают их одними из наиболее привлекательных объектов для исследования влияния структурных и супрамолекулярных факторов на молекулярный магнетизм координационных соединений лантанидов. При этом, обратимость супрамолекулярной сборки позволяет использовать ее в качестве средства динамического контроля свойств сэндвичевых комплексов [1].

На примере серии гетеролептических гомо- и гетероядерных трисфталоцианинатов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(BuO)_8Pc]M[(BuO)_8Pc]$ ,  $M, M^* = Tb$  и/или  $Y$  исследованы два супрамолекулярных подхода к управлению их магнитными свойствами, и показано, что

-супрамолекулярная димеризация гомоядерного комплекса тербия, индуцированная взаимодействием с  $KVPh_4$ , приводит к существенному увеличению барьера релаксации намагниченности димера (397 К) по сравнению с мономером (273 К);

-индуцированное сменой растворителя переключение между скошенной ( $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ) и заторможенной ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ) конформациями бутокси-замещенных лигандов (Рис. 1) приводит к существенному снижению аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ax}$  гетероядерного комплекса  $[(15C5)_4Pc]Y[(BuO)_8Pc]Tb[(BuO)_8Pc]$ . В случае изомерного комплекса  $[(15C5)_4Pc]Tb[(BuO)_8Pc]Y[(BuO)_8Pc]$  изменение  $\chi_{ax}$  практически не наблюдается, поскольку смена растворителя не вызывает изменения угла разворота  $\theta$  краун- и бутокси-замещенных лигандов. С использованием рентгеноструктурного анализа впервые удалось определить ключевое влияние специфической сольватации краун- и бутокси-замещенных лигандов на конформационное состояние замещенных сэндвичевых фталоцианинатов.



**Рис. 1.** Структура сольватов, образованных комплексом  $[(15C5)_4Pc]Y[(BuO)_8Pc]Y[(BuO)_8Pc]$  с дихлорметаном (а) и толуолом (б), по данным РСА. Сольватные молекулы показаны в виде объемных моделей

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10174-П).

## Литература

[1] Martynov A.G. et al. Inorg. Chem., 2021, 60, 9110–9121.

# СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИПИРРИНАТОВ БОРА

**Марфин Ю.С., Усольцев С.Д., Молачнов Е.Е., Меркушев Д.А., Бобров А.В.,  
Ксенофонтова К.В.**

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

*E-mail: marfin@isuct.ru.*

В связи с высоким интересом к комплексам дипирринов развитие химии данной группы соединений происходит в настоящее время быстрыми темпами. Работы ведутся в направлениях структурной модификации соединений с целью придания им практически значимых спектральных свойств и селективности по отношению к отдельным молекулам, ионам, параметрам среды. Активно ведутся исследования по расширению пула механизмов направленной модификации характеристик соединений за счет реализации многообразия механизмов внутри- и межмолекулярной передачи энергии. Актуальной тенденцией в химии дипирринов на данный момент является регулирование равновесия мономер-ассоциат/агрегат, что приводит к обратимым изменениям в качественных и количественных параметрах спектральных характеристик соединений.

В рамках представляемой работы получен ряд борфторидных комплексов дипирринов и аза-дипирринов, отличающихся строением в части наличия и природы заместителя в мезо-положении дипиррина, а также в других положениях органического лиганда. Установлены ключевые структурные факторы, оказывающие влияние на фотофизические свойства исследуемой группы соединений. Изучено влияние концентрационных взаимодействий молекул BODIPY на их спектральные характеристики. Предложены подходы к использованию изменения концентрации BODIPY, полярности среды для направленного изменения количества, интенсивности и положения отдельных полос в спектрах испускания соединений. Впервые проведено системное исследование взаимодействия мезо-замещенных BODIPY с белковыми молекулами методами электронной спектроскопии и компьютерного моделирования.

Полученные результаты определяют вектор дальнейших научных исследований и развития коллектива лаборатории координационной и супрамолекулярной химии линейных олигопирролов, а именно изучение более сложных супрамолекулярных и конъюгированных систем на основе дипирринов и их аналогов для решения задач молекулярной сенсорики и дизайна новых оптических преобразователей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (проект МД-2300.2022.1.3).*

# СИНТЕЗ НОВОГО КАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРАЗИНА КАК ОСНОВЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

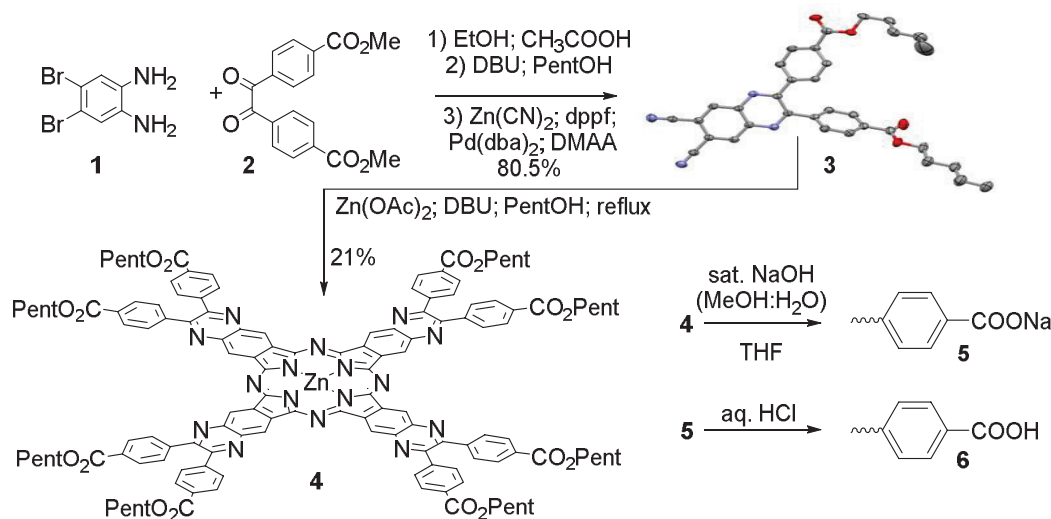
**Михеев И.А.<sup>1</sup>, Ягодин А.В.<sup>2</sup>, Синельщикова А.А.<sup>1,2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>,  
Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; 119991 Москва, Ленинский пр., 31. E-mail: mikheev.sctc@gmail.com.

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119087 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. E-mail: al.yagodin@mail.ru.

Поиск подходов к получению металлоорганических каркасных полимеров (МОКП) является важным направлением развития современной науки, в связи с широкими возможностями их применения. В то время как полифункциональные МОКП на основе карбокси-замещенных порфиринов активно исследуются [1], примеры полимеров на основе других тетрапиррольных макроциклов крайне малочисленны. В данной работе предложен подход к получению карбокси-замещенных порфиразинов как основы для создания новых МОКП.

С этой целью, в данной работе путем конденсации дибром-*o*-фенилендиамина **1** с 4,5-оксалилдибензоатом **2** с последующим Pd-катализируемым цианированием, был получен новый *o*-дицианохиноксалин **3**. Темплатной конденсацией данного динитрила в присутствии ацетата цинка и DBU был синтезирован металлокомплекс **4**. Гидролизом эфирных групп под действием NaOH была получена натриевая соль **5**, из которой под действием HCl синтезирована октакарбоновая кислота **6**. Показано, что **6** растворяется в ДМФА. Все синтезированные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами анализа.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-00222.

## Литература

- [1] Gorbunova Yu.G. et al. "Porous porphyrin-based metal-organic frameworks: synthesis, structure, sorption properties and application prospects", RUSS CHEM REV, 2022, 91 (4), RCR5038, DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR5038>.



# СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБАЗОЛ- ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

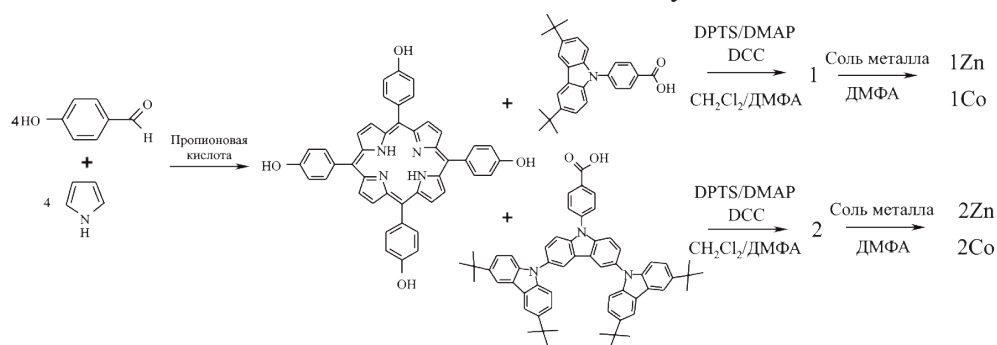
**Мозгова В.А.<sup>1,2</sup>, Бичан Н.Г.<sup>1</sup>, Червонова У.В.<sup>1</sup>, Ксенофонтов А.А.<sup>1</sup>**

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

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

e-mail: mozgova.varvara@mail.ru

Как известно, порфирины и их производные выступают в качестве строительных блоков для создания оптоэлектронных устройств. Введение дополнительных хромофорных групп (например, карбазольных заместителей) на периферию макроцикла, способно улучшить фотоактивные свойства комплексов [1]. В последнее время растет интерес исследователей к синтезу новых замещенных порфиринов, поэтому развивается новая область вычислительной химии, которая может предсказать различные оптические, фотофизические свойства порфиринов( $H_2P$ )/металлопорфиринов (MP) до начала их синтеза. В докладе рассмотрен синтез карбазолзамещенных порфиринов (5,10,15,20-тетракс[4-(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-илбензоилокси)]фенилпорфирин, 5,10,15,20-тетракис[3,6-бис(3',6'-ди(трет-бутил)-9'-Н-карбазол)-9Н-карбазол-бензоилокси]-фенилпорфирин) и их комплексов с Zn(II) и Co(II). Представлены их основные спектральные характеристики, изучены возбужденные состояния методом фемтосекундной спектроскопии, рассмотрены возможности описания электронных спектров поглощения с использованием TDDFT подхода и методов машинного обучения.



**Рис. 1.** Схема синтеза мезо-карбазол замещенных порфиринов и их комплексов с Zn/Co

ЭСП синтезированных соединений были рассчитаны методом TDDFT и достаточно точно предсказаны максимумы полос Core с помощью консенсусных моделей (для методов машинного обучения: DNN, XGBOOST, RFR, Transformer). Используемые модели основаны на данных более чем 10000 свободных порфиринов и их комплексов с различными металлами (Zn, Ni, Cu, Co, Au, In, Pd, Pt, Ag, Cd, Mg, Al). RMSE (среднеквадратичное отклонение) для проверочной выборки составило 5.3 нм, 4.8 нм, 6.6 нм и 2.8 нм соответственно.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [№1]. 075-15-2021-579] (ИХР РАН), при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20090, в части исследований сверхбыстрой динамики возбужденных состояний). Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

## Литература

- [1] Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A., Dehaen W. Dendrimers Made of Porphyrin Cores and Carbazole Chromophores as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior. J. AM. CHEM. SOC. **2005**, 127, 11352–11363.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

**Моршнева Ф.К.<sup>1,2</sup>, Смирнова Н.Л.<sup>1</sup>, Каримов Д.Р.<sup>2</sup>, Кукушкина Н.В.<sup>1,2</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>, Березин Д.Б.<sup>2</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

E-mail: morshnevphilipp@gmail.com.

В последние годы фотодинамическая терапия (ФДТ) стала актуальным методом лечения ряда социально-значимых заболеваний, кардинально отличающимся от антибиотико- и химиотерапии. Она включает в себя накопление и удержание в повреждённых клетках человека или чужеродных микроорганизмов специальных веществ – фотосенсибилизаторов (ФС), которые под действием света способны вырабатывать активные формы кислорода (АФК), таких как синглетный кислород  $^1\text{O}_2$  или различные радикальные формы ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [1], что вызывает разрушение бактериальных или опухолевых клеток, если молекула ФС связывается с мембранной стенкой или проникает внутрь. Чтобы сравнить влияние структуры ФС на генерацию  $^1\text{O}_2$ , мы изучили фотообесцвечивание хорошо зарекомендовавшей себя ловушки на синглетный кислород, а именно 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии нескольких хлориновых ФС, содержащих в своём составе фрагмент противоопухолевого препарата «Диоксидин» [2] или несколько катионных групп [3, 4], в жидком 1-октаноле, а затем вычислили квантовый выход синглетного кислорода ( $\Phi_\Delta$ ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФС с одной или двумя катионными группами, занимающими противоположные позиции в структуре макроцикла, имеют вполне обычные значения квантового выхода, которые находятся в пределе 0.6. Эти величины почти идентичны тем, которые получены из прямых измерений интенсивности люминесценции  $^1\text{O}_2$  при 1270 нм [5]. Напротив, ФС, содержащие остаток 3(1),3(2)-бис-N,N,N-триметиламинометилюдида с двумя соседними катионными группами, имеют аномально высокие значения величин  $\Phi_\Delta$ , равные 0.8. Было показано, что этот эффект вызван появлением активных форм йода в липидоподобной фазе при облучении йодсодержащих ФС красным светом, что приводит к более высокой скорости окисления ловушки [3]. Напротив, диоксидиновое производное хлорина  $e_6$  обладает заниженным значением квантового выхода синглетного кислорода, что, по всей видимости, связано с эффектом внутримолекулярного переноса заряда в составе конъюгата ФС.

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

## Литература

- [1] Кустов А.В., Березин Д.Б., Стрельников А.И., Лапочкина Н.П. Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Практическое руководство. Под ред. Гагуа А.К. Москва: Ларго, 2020, 108 с.
- [2] Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyayeva I.S., Berezin D.B. J. Chem. Thermodyn., 2017, 115, 302-306.
- [3] Kustov A.V., Morshnev Ph.K., Kukushkina N.V., Krestyaninov M.A., Smirnova N.L., Berezin D.B., Kokurina G.N., Belykh D.V. Comptes Rendus Chimie, 2022, 25, 97–102.
- [4] Kustov A.V., Morshnev P.K., Kukushkina N.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Karimov D.R., Shukhto O.V., Kustova T.V., Belykh D.V. et al. Int. J. Mol. Sci., 2022, 23, 5294.
- [5] Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Venediktov E.A., Kudayarova T.V., Kruchin S.O., Berezin D.B. Dyes Pigm. 2018, 149, 553–559.

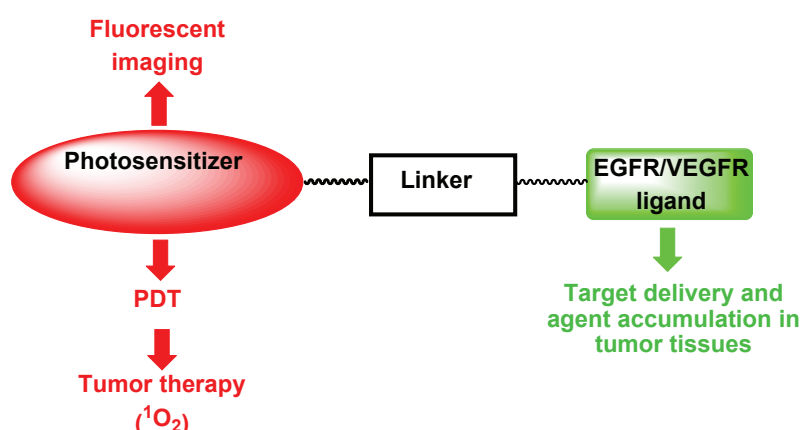
# РАЗРАБОТКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОНЪЮГАТОВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И ТАРГЕТНОЙ ТЕРАПИИ

**Нючев А.В.<sup>1</sup>, Отвагин В.Ф.<sup>1</sup>, Кузьмина Н.С.<sup>1</sup>, Янкович П.<sup>1</sup>, Федотова Е.А.<sup>1</sup>,  
Федоров А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.

E-mail: Alex.Nyuchev@u.n.ru.

Разработано несколько типов конъюгатов, включающих в себя фотосенсибилизатор порфиринового строения, векторы доставки к опухолевым клеткам, лиганды клеточных рецепторов факторов роста, выполняющих роль агентов таргетной терапии, группы, повышающие водорастворимость конъюгата, а также линкеры, в том числе — ферментативно-расщепляемые. Проведены исследования спектральных и биологических характеристик всех синтезированных конъюгатов. Показано, что некоторые соединения обладают большим потенциалом для использования в качестве противоопухолевых агентов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10230).

## Литература

- [1] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Kudriashova E.S., Nyuchev A.V., Gavryushin A.E., Fedorov A.Yu. Conjugates of porphyrinoid-based photosensitizers with cytotoxic drugs: current progress and future directions toward selective photodynamic therapy. *Journal of Medicinal Chemistry* **2022**, 65, 3, 1695–1734.
- [2] Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Krylova L.V., Nyuchev A.V., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Balalaeva I.V., Fedorov A.Yu. Synthesis and antiproliferative activity of new chlorin e6 glycoconjugates. *Mendeleev Communications*, **2020**, 30, 159–161.
- [3] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., Volovetsky A.B., Nyuchev A.V., Gavryushin A.E., Meshkov I.N., Gorbunova Y.G., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Balalaeva I.V., Fedorov A.Yu. Water-soluble chlorin/arylaminquinazoline conjugate for photodynamic and targeted therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2019**, 62, 24, 11182–11193.
- [4] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., Grishin I.D., Gavryushin A.E., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Belykh D.V., Peskova N.N., Shilyagina N.Yu., Balalaeva I.V., Fedorov A.Yu. Synthesis and biological evaluation of new water-soluble photoactive chlorin conjugate for targeted delivery. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2018**, 144, 740–750.

# РАЗРАБОТКА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И ХИМИО- ТЕРАПИИ

**Островерхов П.В.<sup>1</sup>, Ростиашвили М.Г.<sup>1</sup>, Степанькова С.Н.<sup>1</sup>, Усачев М.Н.<sup>1</sup>,  
Плотникова Е.А.<sup>2</sup>, Плютинская А.Д.<sup>2</sup>, Панкратов А.А.<sup>2</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Россия, Москва.

<sup>2</sup>Московский научно-исследовательский онкологический институт имени Герцена – филиал ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский радиологический центр», Москва, Россия.

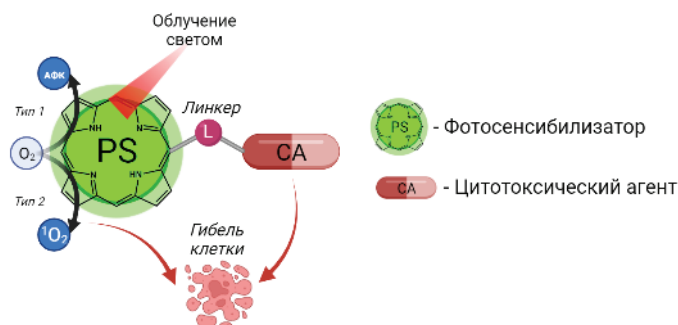
E-mail: [ostroverhov@mirea.ru](mailto:ostroverhov@mirea.ru).

Химиотерапия является одним из основных и эффективных методов лечения онкологических заболеваний. Главное его преимущество – прямой цитотоксический эффект, реализуемый при использовании химиопрепаратов, которые, к сожалению, имеют множество побочных эффектов из-за воздействия на нормальные клетки. Среди химиотерапевтических препаратов лидирующими по использованию в клинике являются комплексы платины и антрациклины.

Использование фотодинамической терапии в сочетании с химиотерапией показало высокую эффективность как в исследованиях *in vitro* и *in vivo*, так и в клинической практике. Анализ научных публикаций позволяет выделить два подхода, один из которых предполагает последовательное применение двух разных видов воздействия на опухоль, тогда как второй подход предполагает разработку новых препаратов комбинированного действия.

Сочетание цитотоксического агента и ФС в одной молекуле приводит к синергическому противоопухолевому эффекту, позволяет преодолеть лекарственную устойчивость и снизить терапевтические дозы препарата. Кроме того, туморотропность природных хлоринов обеспечивает нацеленную доставку химиопрепарата, в результате чего побочные эффекты будут минимизированы.

Нами были разработаны подходы к синтезу конъюгатов природных хлоринов с антрациклиновыми антибиотиками и цисплатином. Структура полученных соединений подтверждена комплексом ФХМА, включающих <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>195</sup>Pt ЯМР-спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию.



Created in BioRender.com bio

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00078).

# ЭТИОПОРФИРИН ХЛОРИДА ИНДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Пахомов Г.Л.<sup>1,2</sup>, Рычихина Е.Д.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия.

E-mail: pakhomov@ipmras.ru.

Ранее мы изучали как позиционная изомерия периферических Et/Me-групп в комплексах этиопорфирина с Cu(II) и Ni(II) влияет на микрокристаллическую структуру и проводящие свойства тонких слоев полученных методом термовакuumного осаждения [1]. Был обнаружен сильный изомерный эффект в твердой фазе, приводящий к образованию микронных супрамолекулярных агрегатов с разными мотивами упаковки.

В данной работе был получен новый комплекс – этиопорфирин-1 хлорида индия, **I** (Рис. 1, вставка). Синтез основан на реакции свободного основания с трихлоридом индия в ДМФА при температуре кипения. Комплекс характеризуется методами рентгеновской дифракции, электронной и колебательной спектроскопии, флуоресценции, ЯМР, MALDI-TOF. Тонкие слои комплекса **I** осаждались методом термовакuumного испарения и изучались их темновые и световые вольтамперные характеристики, термическая энергия активации проводимости, интегральный фототок в участках максимумов поглощения и спектры внешней квантовой эффективности.

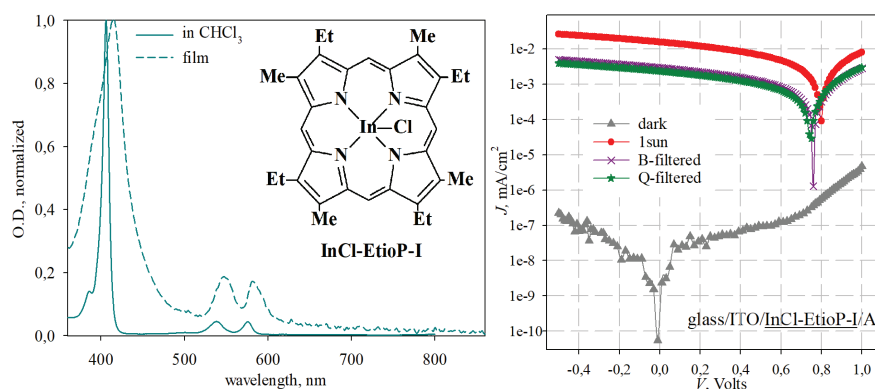


Рис. 1.

Как видно из Рис. 1 (слева) спектр комплекса **I** в растворе отличается от литературных спектров родственных металло-этиопорфиринов-1, из-за особенностей строения неплоской молекулы с аксиальным лигандом, и от спектра пленки, из-за специфики межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к любопытным результатам при измерениях фотопроводимости. Так, в сэндвичевых ячейках со слоем 40 нм комплекса **I** и алюминиевым верхним катодом кратность фототока к темновому при смещении  $-0.2\text{В}$  достигает 6-ти порядков – Рис. 1, справа. При этом вклад фотопреобразование в области слабых Q-полос почти равно тому, что даёт много более интенсивная полоса Сорэ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00285).

## Литература

- [1] Koifman O.I., Rychikhina E.D., Yunin P.A., Koptyaev A.I., Sachkov Yu.I., Pakhomov G.L. Colloids and Surfaces A. **2022**, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129284>.



# БИЛАДИЕНЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРФИРИНОИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

**Петрова Д.В.<sup>1,2,3</sup>, Семейкин А.С.<sup>1</sup>, Любимова Т.В.<sup>2</sup>, Баянов Д.Д.<sup>1</sup>**

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

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

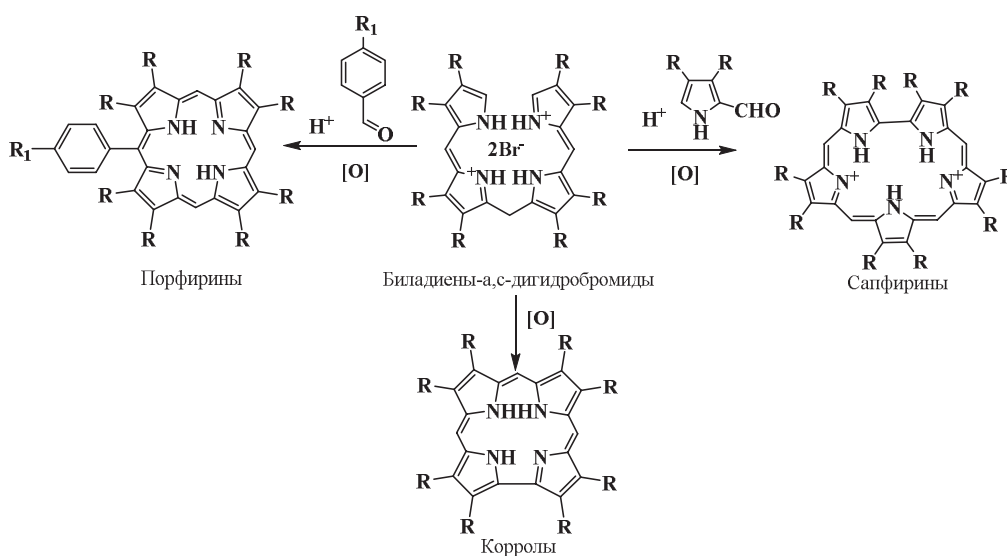
<sup>3</sup>Институт химии микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия.

E-mail: dar.isuct@yandex.ru.

В настоящее время, вопросы синтеза аналогов порфиринов с искаженным координационным центром представляют особый интерес, связанный с потенциалом их широкого применения в различных областях науки.

Биладиены в форме дигидробромидов известны как доступный и удобный исходный продукт для синтеза порфиринов самого различного строения. В нашей лаборатории были разработаны методы синтеза мезо-моно-фенилзамещенных порфиринов имеющие также алкильные заместители в  $\beta$ -положениях. Однако применение биладиенов не ограничивается исключительно порфиринами, такие необычные и интенсивно изучаемые аналоги порфиринов как корролы и сапфирины, также могут быть синтезированы из биладиенов. Корролы и сапфирины в виду своей искаженной структуры обладают отличными от порфиринов оптическими свойствами, особенно перспективными для ФДТ и ФДИ.

Представленный доклад обобщает опыт работы авторов по синтезу макрогетероциклических соединений – порфиринов и их аналогов, имеющих функциональные группы способные к модификации, в том числе и для получения водорастворимых соединений. Исходными соединениями стали синтезированные нами ранее биладиены  $\alpha,\epsilon$ -дигидробромиды.



Структура всех синтезированных нами новых соединений доказана спектральными методами (<sup>1</sup>H ЯМР, ИК, ЭСП и масс-спектрометрии), а их чистота охарактеризована данными ТСХ и элементного анализа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № FZZW-2020-0008.

# СИНТЕЗ И ПЕРВИЧНЫЙ ОТБОР БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИСАМИНОТИАДИАЗОЛОВ

**Петухова Е.А.<sup>1</sup>, Суворова Ю.В.<sup>1</sup>, Данилова Е.А.<sup>1</sup>, Муковоз П.П.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Большие Вяземы, Россия

e-mail: ek.petukhova@mail.ru

Разработка новых лекарственных препаратов начинается с поиска и идентификации соединений, которые оказывают желаемый физиологический эффект и при этом безопасны для организма человека. Гетероциклические соединения, содержащие 1,3,4-тиадиазольный фрагмент, являются биологически и фармакологически активными веществами. Наибольший интерес, вследствие высокого сродства с активными центрами ферментов, представляют соединения, несущие аминогруппу. Поэтому в качестве объектов исследования нами были выбраны двухъядерные гетероциклические диамины, в которых 1,3,4-тиадиазольные фрагменты соединены метиленовым, этиленовым, пропиленовым, бутиленовым, пентиленовым и этениленовым спейсерами.

Проведенный нами прогноз биологической активности бисаминотиадиазолов показал, что эти соединения с наибольшей вероятностью могут являться ингибиторами АТФ-азы, птерин диаминазы и карбоксипептидазы – ферментов играющих важную роль в различных метаболических процессах, способны проявлять антидиабетическую активность, ингибировать убехинол-цитохром-с-редуктазу, регулирующую работу ферментов дыхательной цепи. Анализ спектра антибактериальной активности позволил сделать вывод о том, что все исследованные молекулы с вероятностью 52–63 % могут проявлять противомикробные свойства по отношению к штамму *Shigella sp.*

Компьютерный скрининг также указал, что ацилирование увеличивает вероятность проявления свойств исследованных соединений как ингибиторов АТФ-азы.

Взаимодействием эквимольных количеств тиосемикарбазида с соответствующей дикарбоновой кислотой в среде хлорокиси фосфора нами был выполнен синтез исследуемых соединений [1], которые при взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии моногидрата были переведены в моно- и диацилированные продукты [2].

Строение всех полученных соединений установлено на основании данных ИК, электронной, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

С целью выявления противомикробных свойств *in vitro* первичному скринингу были подвергнуты синтезированные соединения на двух штаммах микроорганизмов: Г(+) (*Staphylococcus aureus*) и Г(-) (*Escherichia coli*). Проведена оценка противогрибковых свойств. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

## Литература

- [1] Suvorova Yu.V., Petukhova E.A., Dmitriev M.V., Danilova E.A., Aleksandriiskii V.V. Bisthiadiazoleamines: synthesis, structure and properties. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. **2021**, 4 (12), 8–16.
- [2] Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Данилова Е.А., Тюрин Д.В. Синтез и свойства бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)пропана и его ацилированного аналога. Жидк. крист. и их практич. использ. **2022**, 22 (1), 6–15.

## СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИНОВ

**Погорилый В.А.<sup>1</sup>, Синицын И.Н.<sup>1</sup>, Ефимова В.И.<sup>1</sup>, Ховренков М.А.<sup>1</sup>, Плотникова Е.А.<sup>2</sup>,  
Плютинская А.Д.<sup>2</sup>, Панкратов А.А.<sup>2</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия.

<sup>2</sup>Московский научно-исследовательский онкологический институт имени Герцена – филиал ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский радиологический центр», Москва, Россия.

E-mail: pogorilviktor@gmail.com.

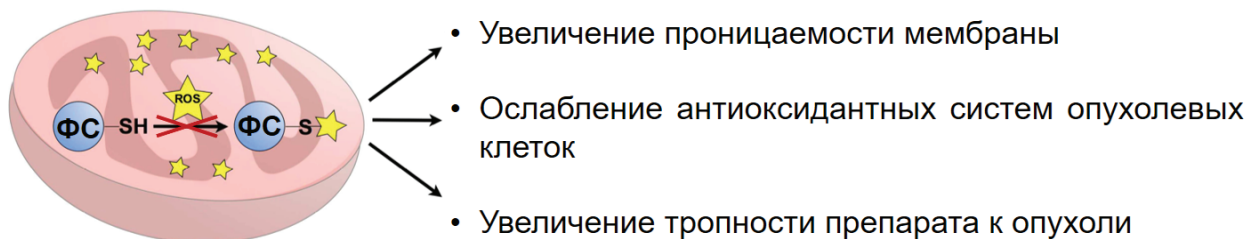
Серосодержащие производные хлоринового и бактериохлоринового ряда обладают прооксидантным действием, приводящим опухолевые клетки к окислительному стрессу за счёт которого увеличивается эффективность противоопухолевой терапии.

Целью данного исследования является разработка методов синтеза серосодержащих производных природных хлоринов и бактериохлоринов в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Впервые получен ряд серосодержащих производных на основе природного бактериохлорина  $r_6$  и предложен механизм их действия на антиоксидантную систему опухолевых клеток. Исследования *in vitro* на линии клеток HeLa показали увеличение фотоиндуцированной токсичности от 2 до 7 раз по сравнению с исходным пигментом.

Получен первый серо- и селеноангидрид хлорина  $r_6$ . Показано, что спектральные свойства целевых соединений сохраняются, а стабильность повышается при физиологических значениях pH по сравнению с исходным пурпурином 18. Последние обладают достаточно высокими квантовыми выходами флуоресценции и синглетного кислорода. Фотоиндуцированная цитотоксичность серо- и селен-ангидридов хлорина  $r_6$ , впервые изученная *in vitro* на клеточной линии S37, оказалась на порядок выше, чем у пурпурина-18 и пурпуринимида. Внутри клеток тиоангидрид и селеноангидрид хлорина  $r_6$  распределяются диффузно в цитоплазме, не проникая в ядро. Внутриклеточная концентрация тиоангидрида оказалась выше, чем у селеноангидрида и, как следствие, выше его фотоиндуцированная цитотоксичность.

Многообещающим подходом является введение “тиокетонных” функциональных групп в экзоцикл E природных хлоринов, что приводит к батохромному сдвигу поглощения и улучшению фотофизических свойств нового класса хлоринов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90289) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0706-2020-0019).

# НОВЫЕ ДИКАТИОННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**Поливановская Д.А.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

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

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

e-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

Последние десятилетия порфирины находят применение в качестве фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии (аФДТ). При этом увеличение квантового выхода генерируемых активных форм кислорода, повышение растворимости в физиологических средах и средства к бактериальным мембранам остаются актуальными проблемами при поиске эффективных фотосенсибилизаторов аФДТ. Крайне липофильная природа порфиринов требует введения гидрофильных групп на периферию макроцикла. В свою очередь пиразинопорфирины являются привлекательной платформой для введения функциональных групп для различных приложений, включая повышение растворимости в различных растворителях [1].

На основании разработанного подхода, предполагающего восстановление 2-нитро-3-аминопорфирина до 2,3-диаминопорфирина и последующую его конденсацию с функционализированным бензальдегидом [2], были получены новые пиразин-аннелированные порфирины, содержащие терминальные аммонийные группы **2H-2** и **Zn-2** (Схема 1). Полученные порфирины обладают хорошей растворимостью в неполярных ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) и полярных растворителях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ).

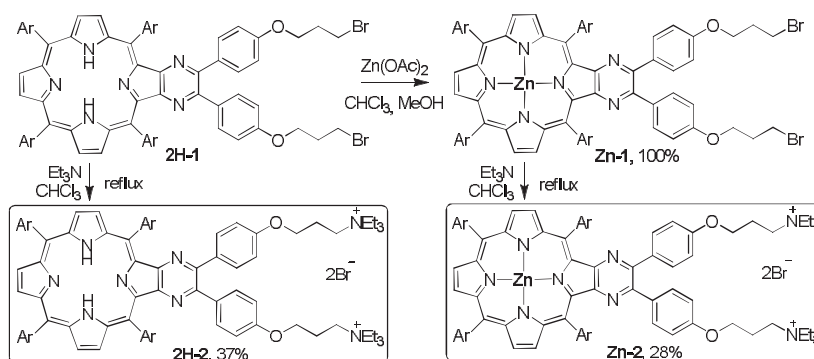


Схема 1.

На примере полученных порфиринов показана способность этого типа производных связываться с поверхностью бислойных липидных мембран, моделирующих клеточную стенку бактерий, а также изучена склонность этих соединений к агрегации в зависимости от ионной силы используемых растворов. Возможность эффективного связывания полученных производных с бислойными липидными мембранами позволяет рассматривать этот класс амфифильных порфиринов как перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамических приложений в физиологических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00410П).

## Литература

- [1] Abdulaeva I.A., Birin K.P., Polivanovskaya D.A., Gorbunova Y.G., & Tsvadze A.Y. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: catalysis matters. *RSC Advances*, **2020**, 10, 69, 42388–42399.
- [2] Birin K.P., Poddubnaya A.I., Abdulaeva I.A., Gorbunova Y.G., & Tsvadze A.Y. Revisiting 2, 3-diaminoporphyrins: key synthons for heterocycle-appended porphyrins. *Dyes and Pigments*, **2018**, 156, 243–249.

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ И QSPR

**Русанов А.И.<sup>1,2</sup>, Дмитриева О.А.<sup>1</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>**

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

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

e-mail: rusanov.a.i@mail.ru

Порфирины представляют собой уникальный класс гетероциклических тетрапиррольных соединений. Их оптические и рецепторные свойства по отношению к биоактивным молекулам интенсивно изучаются в последнее время и находят широкое применение в медицинской химии, биологической сенсорике, фотокатализе, аналитике, промышленности, нелинейной оптике (НЛО) и молекулярной фотовольтаике. Одной из основных особенностей спектров поглощения порфиринов является наличие очень интенсивной полосы в области 400 нм (так называемая полоса Sore). Данная полоса является удобным и чувствительным инструментом, отражающим как изменения структуры молекул, так и влияние на нее природы растворителя.

Разработка новых функциональных материалов на основе порфиринов требует быстрого и точного прогнозирования их спектральных свойств. Имеющиеся в литературе модели для определения длины волны поглощения и молярного коэффициента экстинкции полосы Sore имели низкую точность для этого класса соединений. В последние годы моделирование количественной зависимости структура-свойство [quantitative structure–property relationship (QSPR) modeling] стало мощным инструментом для предсказания оптических свойств хромофоров.

В этом исследовании мы протестировали QSPR модель из свободного доступа для хромофоров, а также несколько новых моделей, разработанных с использованием большого набора красителей и порфиринов, собранных из литературы, для предсказания спектральных свойств новых соединений, синтезированных в нашей лаборатории. Показано, что расширение общедоступной базы данных улучшило прогноз, однако всё же имела более низкую точность по сравнению с моделями, которые мы построили, используя только порфирины. Более поздняя модель рассчитала приемлемую RMSE = 2,61 нм для предсказания полосы поглощения 335 порфиринов, синтезированных в нашей лаборатории, но имела низкую точность (RMSE = 0,52) для коэффициента экстинкции. Разработка моделей с использованием только соединений близкого строения значительно уменьшила ошибки для этих соединений (RMSE = 0,5 и 0,042 для полосы поглощения и коэффициента экстинкции соответственно), но ограничила их применимость только к этим гомологическим рядам.

В продолжение работ по прогнозированию свойств полипиррольных макроциклических соединений в настоящее время нами ведется подбор методов машинного обучения и разработка математических моделей для предсказания рецепторной способности порфиринов и их аналогов по отношению к субстратам различной природы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-579).*



# ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Si(IV) С ОКТАФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ

**Рычихина Е.Д., Иванова С.С.**

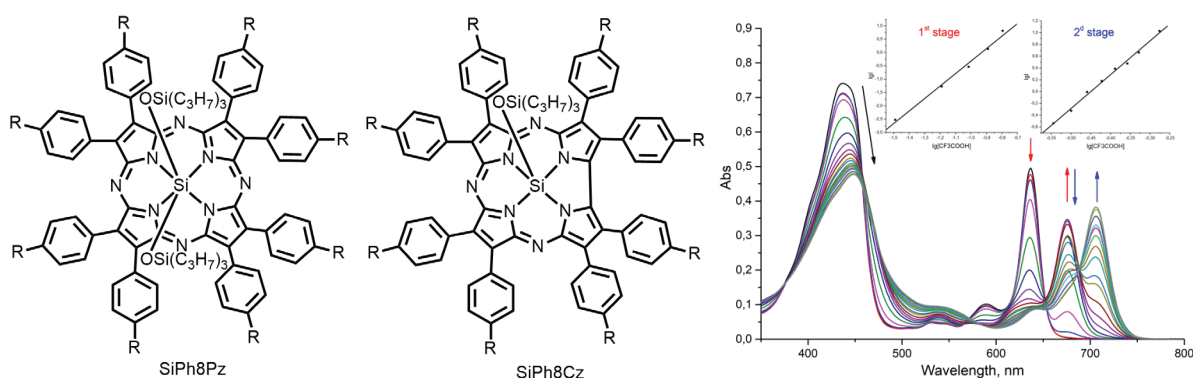
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

*E-mail: katyarychikhina@gmail.com.*

Корролазин – тетрапиррольный макроцикл, сокращенный аналог порфиразина, в структуре которого отсутствует один *мезо*-атом азота. Сильное поглощение корролазинов в видимой области делает возможным их исследование в областях органической фотовольтаики и фотодинамической терапии (ФДТ) рака [1].

В данной работе получены Si(IV) комплексы с окта(трет-бутил)фенилкорролазином (SiPh<sub>8</sub>Cz) и окта(трет-бутил)фенилпорфиразином (SiPh<sub>8</sub>Pz), которые образуются при взаимодействии дигидрокси(окта(трет-бутил)фенилпорфиразината) кремния ((OH)<sub>2</sub>-SiPh<sub>8</sub>Pz) с хлоротрипропилсиланом в пиридине с последующей очисткой методом колоночной хроматографии (рис. 1). Исходный (OH)<sub>2</sub>-SiPh<sub>8</sub>Pz был получен методом темплатной конденсации 3,4-ди(трет-бутил)фенилпиррол-2,5-диимина в присутствии SiCl<sub>4</sub> в пиридине.

Все полученные соединения охарактеризованы с помощью спектральных методов анализа (ЭСП, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР). В работе обсуждается влияние «сжатия» макроциклического лиганда на фотофизические, фотохимические и кислотно-основные свойства Si(IV) комплексов. При титровании SiPh<sub>8</sub>Cz трифторуксусной кислотой наблюдается две последовательные стадии протонирования *мезо*-атомов азота (рис. 1), а в случае SiPh<sub>8</sub>Pz – только одна стадия. Показано, что SiPh<sub>8</sub>Cz, обладающий высокой способностью к генерации синглетного кислорода (Φ<sub>Δ</sub>=0.76), можно рассматривать как перспективный фотосенсибилизатор для ФДТ.



**Рис. 1.** Структуры исследуемых Si(IV) комплексов порфиразинов и корролазинов, R=H или *t*Bu (слева). Спектральные изменения SiPh<sub>8</sub>Cz в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при титровании CF<sub>3</sub>COOH (справа)

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-53-26004 Чехия\_a).*

## Литература

- [1] Zhang X.-F. Tetrabenzotriazacorrole: Its synthesis, reactivity, physical properties, and applications // *Coord. Chem. Rev.* **2015**. Vol. 285. P. 52–64.

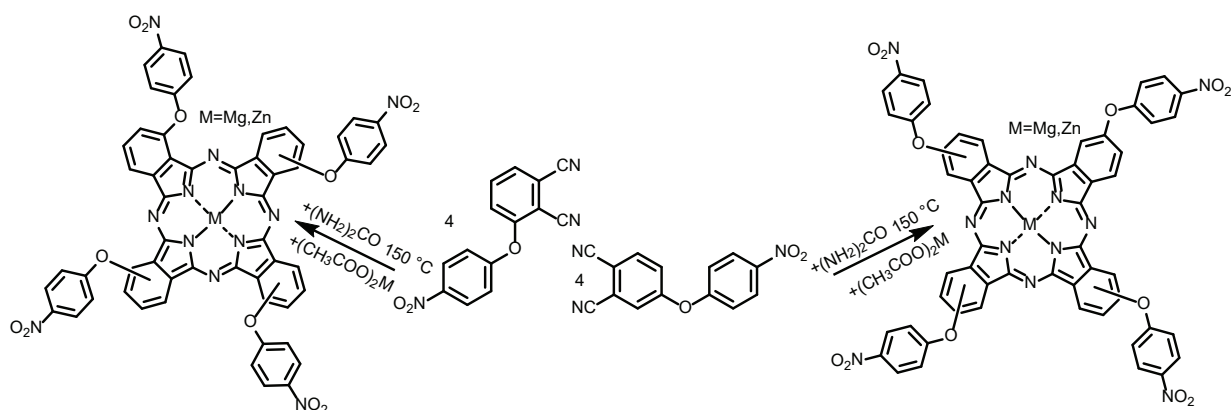
# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРЕФЕРИЧЕСКИ И НЕПЕРЕФЕРИЧЕСКИ НИТРОФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЦИНКА.

**Сарвин И.А.<sup>1</sup>, Ерзунов Д.А.<sup>1</sup>, Вашурин А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: sarvin2002@mail.ru

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических синтетических соединений, родственников порфиринов, их 18-π электронная структура определяет их особые физико-химические свойства. Интенсивное поглощение в видимой области, дает им широкое применение в качестве красителей и пигментов. Агрегация является важным фактором при изучении свойств фталоцианинов, так как они склонны ассоциировать в растворе, образуя различного вида агрегированные молекулы. Спектральные свойства фталоцианинов привлекают к себе особый интерес, так как анализ спектров поглощения этих соединений в различных растворителях позволяет многое сказать, как о структуре, так и о процессах, протекающих в растворах комплексов.

В данной работе описан метод синтеза тетра-4-(4-нитрофенокси)фталоцианатов и тетра-2-(4-нитрофенокси)фталоцианатов цинка и магния (Схема 1) и исследование спектров электронного поглощения полученных комплексов.



**Схема 1.** Синтез тетра-4-(4-нитрофенокси)фталоцианатов и тетра-2-(4-нитрофенокси)фталоцианатов цинка и магния

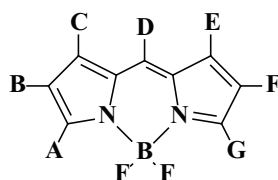
Синтез осуществляли методом темплатного сплавления фталонитрила с ацетатами металлов в молярном соотношении 4:1, в присутствии карбамида. Сплавление происходило при 150 °С и продолжалось в течение 20 минут. Затем реакцию смесь очищали экстракцией на аппарате Сокслетта с хлороформом, для периферически замещенных комплексов, и с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с хлороформом в качестве элюента для непериферически замещенных комплексов.

Электронные спектры поглощения регистрировались в ДМСО, Ацетоне, ТГФ, ДМФА, пиридине и серной кислоте, в представленных средах проводилось исследование агрегационного поведения соединений в растворах. Так же, благодаря хорошей растворимости непериферически замещенных фталоцианинов, для этих комплексов были исследованы свойства в среде хлороформа.

# СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ДИФТОРБОРАТОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ (BODIPY)

Семейкин А.С., Койфман О.И.

Дифторбораты дипирролилметенов в настоящее время широко используются в качестве флуоресцентных красителей и меток, лазерных лимитеров и многих других.



Темой данного доклада является рассмотрение основных методов синтеза дифторборатов дипирролилметенов различных классов, введения и модификации боковых заместителей в них для придания требуемых физико-химических свойств.

# ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ НОВЫХ СУБ(АЗА) ФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА(III) С ПИРАЗИНОВЫМИ И 1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

**Скворцов И.А.<sup>1</sup>, Никитин И.А.<sup>1</sup>, Ковкова У.П.<sup>1</sup>, Лазовский Д.А.<sup>1</sup>, Зайцев М.В.<sup>1</sup>,  
Чуфарин А.Е.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

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

E-mail: skvortsov\_ia@isuct.ru.

Ровно 50 лет назад А. Меллер и А. Осско [1] в попытках синтезировать фталоцианин [Pc] бора(III) впервые получили различные комплексы с три-изоиндольным макроциклом, которые впоследствии были озаглавлены как низшие гомологи Pc – субфталоцианины [sPc]. Основное структурное различие между [sPc] и [Pc] заключается в наличии только атома бора в качестве центрального атома и необычная конусообразная молекулярная структура. Способы функционализации и модификации [sPc] такие же, как и у [Pc] (например, введение каких-либо фрагментов на периферию или аксиально), за исключением замещения центрального атома. В литературе до сих пор не были описаны попытки и методики по деборированию или замене бора у субфталоцианина на другой элемент периодической системы.

С другой стороны, активно применяется как подход аксиальной модификации, так и периферийной функционализации, с целью тонкой настройки физико-химических свойств, благодаря чему [sPc] активно исследуются как потенциальные материалы для органической фотовольтаики и флуоресцентной диагностики [2].

В докладе будут представлены наши последние результаты о различных синтетических подходах, направленных на получение ряда азааналогов субфталоцианина симметричного и несимметричного строения, содержащие пирaziновые [3-6] или 1,4-дiazепиновые фрагменты. Также впервые будут представлены экспериментальные результаты и теоретические данные по деборированию субпорфиразинового макроцикла.

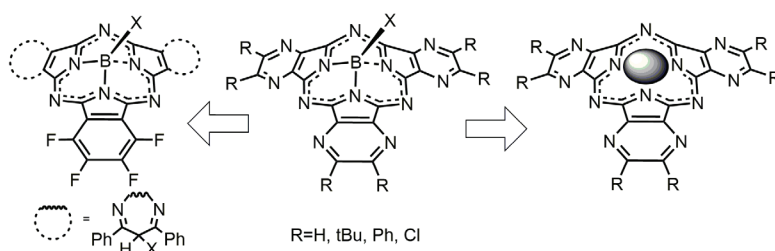


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90276).

## Литература

- [1] Meller A., Ossko A. Monatshefte Fur Chemie. **1972**, 103 (1), 150–155.
- [2] Dowds M., Nielsen M.B. Mol. Syst. Des. Eng. **2020**, 6, 6–24.
- [3] Skvortsov I.A., Kovkova U.P., Zhabanov Y.A., Khodov I.A., Somov N.V., Pakhomov G.L., Stuzhin P.A. Dyes and Pigments. **2021**, 185, 108944.
- [4] Skvortsov I.A., Zimcik P., Stuzhin P.A., Novakova V. Dalton Transactions, **2020**, 49 (32), 11090–11098.
- [5] Panteleev A.S., Skvortsov I.A., Koifman O.I., Stuzhin P.A. J. Porph. Phthal. **2021**, 25 (4), 282–288.
- [6] Skvortsov I.A., Nikitin I.A., Lazovskiy D.A., Stuzhin P.A. Dyes and Pigments. **2022**, 202, 110282.

# CYCL[3.2.2]AZINES AS THE BASIS OF NEW MACROCYCLES AND BIOCOMPATIBLE FLUORESCENT DYES

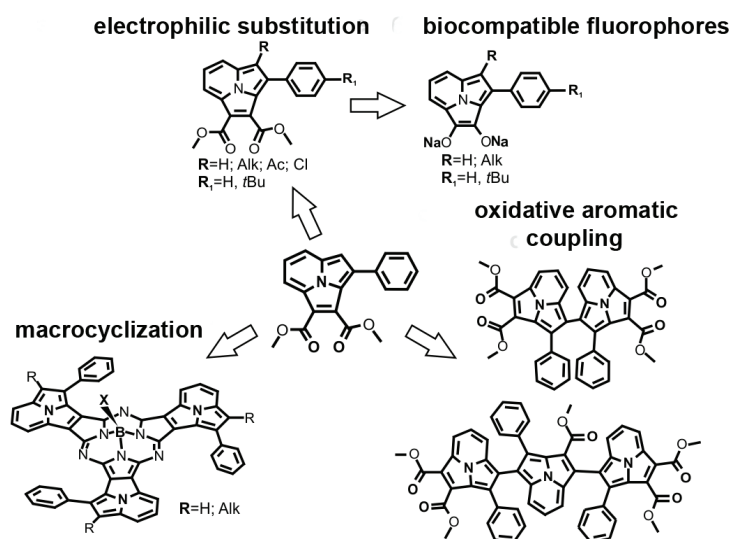
**Starikov A.S.<sup>1</sup>, Dubinina T.V.<sup>1,2</sup>, Borodachev A.V.<sup>1</sup>, Pushkarev V.E.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

<sup>2</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia.*

*E-mail: andreistarikov1994@mail.ru.*

Cycl[3.2.2]azines are representatives of the quite moderately studied and at the same time perspective aromatic N-heterocycles. They successfully combine the presence of a  $12\pi$ -electron system, including a peripheral delocalized  $10\pi$ -electron conjugation circuit, with absorption in the UV-vis range, intensive blue-green fluorescence and good redox stability. Some cycl[3.2.2]azine derivatives have shown considerable pharmacological activity. Thus, compounds of the cycl[3.2.2]azine family are promising for the creation of new fluorescent, semiconductor, and pharmacological materials.



In this work, a series of synthetic transformations based on a number of 3-arylcycl[3.2.2]azine-1,2-dicarboxylic acid derivatives was carried out, which led to the preparation of new products, including the ones of previously unknown structural classes. Thus, the selection of reaction conditions for the oxidative aromatic coupling made it possible to implement the selective synthesis of covalently linked dimer (4,4') and trimer (4,4';4,1'), which are characterized by a bathochromic shift of long-wavelength maxima in the UV-Vis spectra relative to the initial monomer by 40 nm at adding each new monomeric element (from 415 nm for monomer to 496 nm for trimer) as well as by the preservation of good, about 30%, fluorescence quantum yields. Next, a series of water-soluble forms of cycl[3.2.2]azine-1,2-dicarboxylic acid derivatives with alkyl substituents, obtained for the first time, exhibited the properties of biocompatible fluorophores. Finally, the first cyclazine-containing tripyrrole macrocycles, "subcyclazincyanines",  $\pi$ -extended subphthalocyanine analogs, which have Q-band maxima in the UV-Vis spectra at 680 nm and exhibit third-order nonlinear optical properties, have been obtained.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (Project № 21-73-20016).*



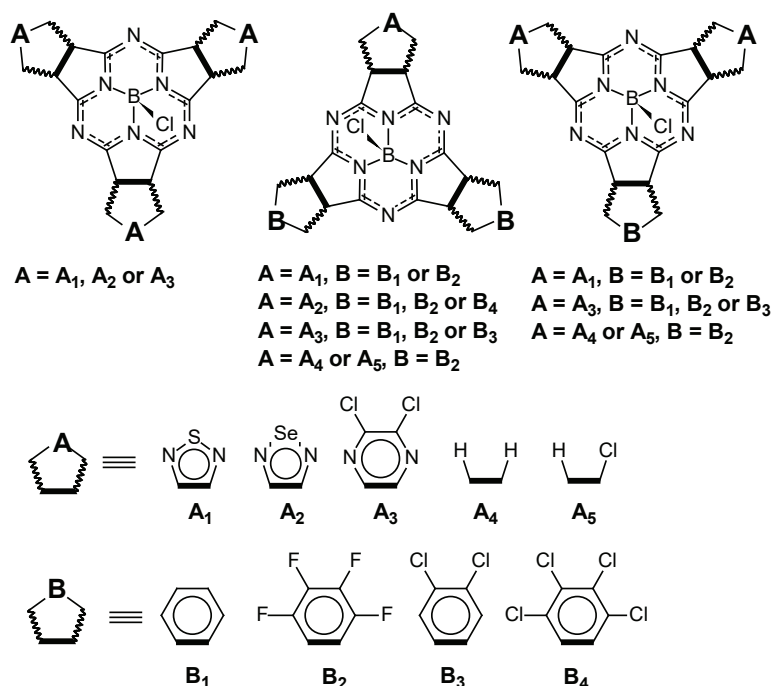
# ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНОВ

Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

E-mail: stuzhin@isuct.ru.

Нами впервые получены комплексы бора(III) с галогензамещенными субпорфиразинами и гетероциклическими аналогами субфталоцианина, содержащими вместо бензольных колец пиразиновые или 1,2,5-тиа(селена)-диазольные фрагменты, а также серия субпорфиразинов сочетающих в своем составе галогензамещенные изоиндольные и пиррольные фрагменты (незамещенное, галогенированные или гетероаннелированные).



Гетероатомное замещение в субфталоцианине сильно увеличивает электронное сродство субпорфиразинового макроцикла, а в сочетании гетероциклического аннелирования и галогенирования позволяет регулировать его акцепторные свойства в широких пределах. Показано, что флуоресцентные свойства могут быть модулированы за счет кислотно-основного взаимодействия с участием аксиальных лигандов и мезо-атомов азота. Продемонстрированы перспективы применения новых субпорфиразинов в безфуллереновой фотовольтаике и качестве сенсорных материалов.

Представляемые в докладе результаты получены при финансовой поддержке грантов РФФИ (17-13-01522н, материалы для органической электроники), и РФФИ (20-53-26004, сенсорные свойства).

# СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ RBD САЙТА S-БЕЛКА SARS-COV-2

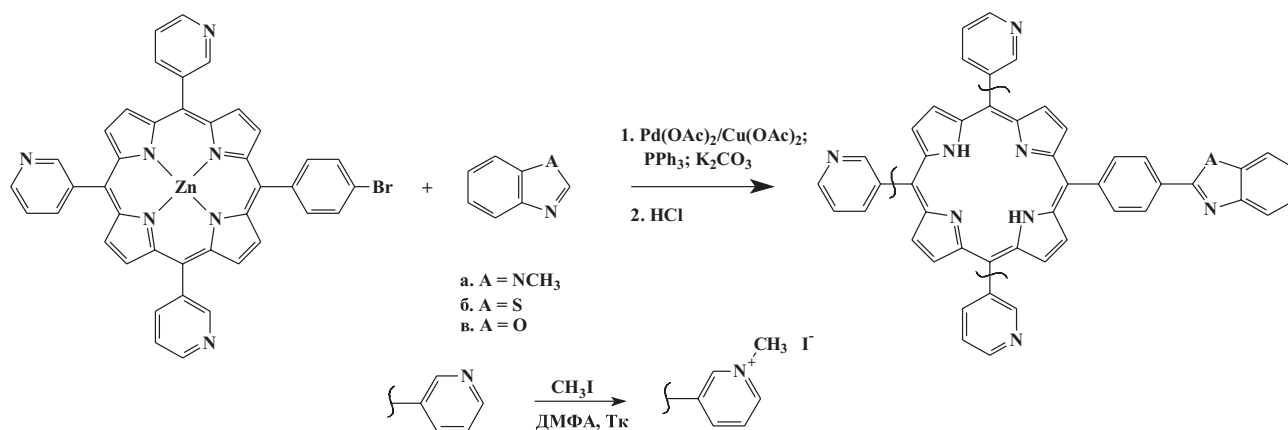
**Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Киселёв А.Н.<sup>1,2</sup>, Лебедев М.А.<sup>2</sup>**

<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: Scatol@yandex.ru.

RBD сайт S-белка коронавируса SARS-CoV-2 – перспективная биомишень, нейтрализация которой приведет к ингибированию стыковки шиповидного отростка вириона с ангиотензин-превращающим ферментом (ACE-2) клеток хозяина. Для данных целей методами компьютерного моделирования были определены структуры макрогетероциклических соединений, связывающихся с RBD- сайтом S-белка SARS-CoV-2 с высокой аффинностью. Целью работы было получение водорастворимых порфиринов, содержащих гетероциклический фрагмент (бензоксазол, N-метилбензимидазол и бензотиазол) с использованием метода C-H-активации и изучение влияния гетероциклического заместителя в молекуле порфирина на эффективность связывания с S-белком SARS-CoV-2. Были синтезированы как катионные порфирины, содержащие пиридилные заместители, так и анионные, содержащие сульфогруппы строение и индивидуальность которых было доказано методами ЯМР-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. Методами физической химии были изучены процессы взаимодействия синтезированных порфиринов с S-белком SARS-CoV-2. Установлено, что наиболее прочные комплексы образуются при использовании порфирина, содержащего остаток N-метилбензимидазола. Доказано, что данный порфирин способен разрушать комплекс S-белка с ACE-2.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-04-60067.

# TRIBENZO-1,4-DIAZEPINOPORPHYRAZINES AS PERSPECTIVE PHOTOSENSITIZERS WITH BREAKDOWN OF THE KASHA-VAVILOV'S RULE

**Tarakanov P.A.,<sup>1,2</sup> Simakov A.O., Neganova M.E.,<sup>1</sup> Mischenko D.V.,<sup>2,3</sup> Bondarenko S.D.,<sup>2,4</sup> Mikhina P.A.,<sup>2,4</sup> Sergeeva I.A.,<sup>4</sup> Fedorova K.V.,<sup>4</sup> Krot A.R.,<sup>4</sup> Goryachev N.S.,<sup>2,4</sup> Kukharsky M.S.,<sup>1</sup> Pukhov S.A.,<sup>1</sup> Pushkarev V.E.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

<sup>2</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

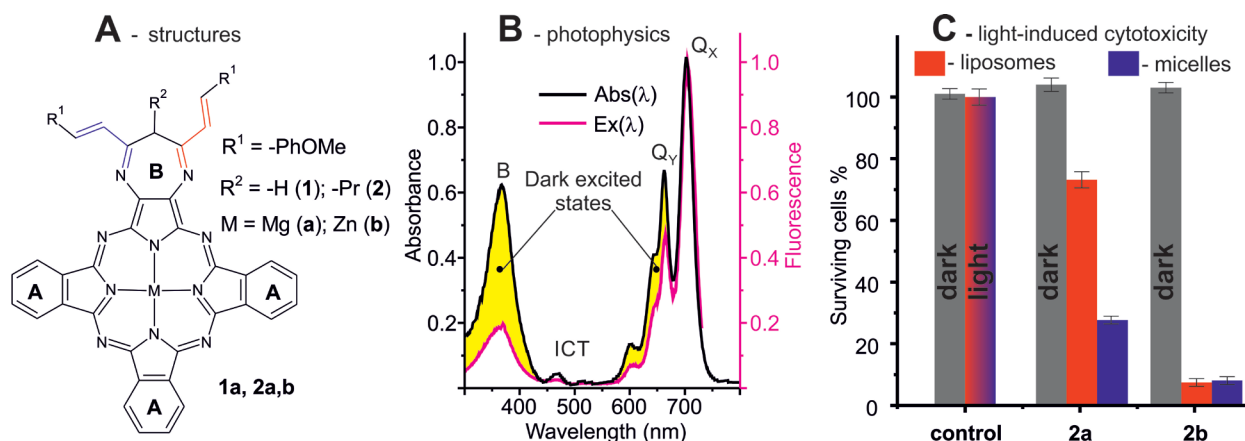
<sup>3</sup>*Research and Education Center of Moscow State Regional University in Chernogolovka, Mytishchi, Russia.*

<sup>4</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia.*

*E-mail: pavel369@inbox.ru.*

An important direction in the development of photodynamic therapy (PDT) is the search for new photosensitizers (PSs) with improved useful properties. The study of 1,4-diazepinoporphyrazines as PSs is one of such promising directions. Thus, recent studies of some representatives of 1,4-diazepinoporphyrazines as lipophilic PSs have shown interesting results [1]. In this work, we studied the features of the photophysical and photochemical properties of a series of low-symmetry A<sub>3</sub>B-type 6*H*-1,4-diazepinoporphyrazines (Fig. A), their relationship with structural features, and the possibility of their application for the development of PDT method.

We unexpectedly found that the fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of **1a**, **2a,b** depend on the excitation wavelength and decrease at high excitation energy as shown in Fig. B. On the contrary, the singlet oxygen quantum yields ( $\Phi_\Delta$ ) of **1a**, **2a,b** increase at high excitation energy.



We also discovered that **2a,b** have the same Uv/Vis spectra and  $\Phi_\Delta$  values (35% at  $\lambda_{Ex}$  660 nm) but different phototoxicity (Fig. C). It can be assumed that this difference is associated with different coordination activity of Mg(II) and Zn(II) during the interactions of **2a,b** with the cell cytoplasm.

*The work was financially supported by RSF (project number 17-73-10413).*

## References

- [1] Düzgüneş N., Piskorz J., Skupin-Mrugalska P., Goslinski T., Mielcarek J. & Konopka K. Photodynamic therapy of cancer with liposomal photosensitizers. *Therapeutic Delivery*. 2018. 9(11), 823–832.

# SOLVATOCHROMISM OF THE FLUOROPHORES: NEW SEMIEMPIRICAL OBSERVATIONS IN STUDIES OF BODIPYS AND PORPHYRINS

**Telegin F.Y.<sup>1</sup>, Marfin Yu.S.<sup>1</sup>**

*Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Ivanovo, Russian Federation.*

*Email: telegin@isuct.ru.*

Fluorophores, Porphyrins, BODIPYs, and Solvatochromism are the key topics in current research all over the world. According to analytics about scientific developments collected on *wizdom.ai*, they covered about 4200, 1800, 550, and 280 publications, and 201000, 92000, 22000, and 12000 citations in 2021, respectively.

Current research is aiming at the semiempirical analysis of the solvatochromism of the fluorophores based on the application of Liptay's theory and computations of dipole moments of the fluorophores in the ground and the excited states exploring PM7 and MNDO quantum chemical approach.

As a result of the research, a new and simple method is proposed for quantifying the solvatochromism of the fluorophores in solvents of a wide range of polarity. The method explores the linear relationship between the difference of wavenumbers (Stokes shift) and the sum of those quantities (double value of electron transition energy) found as a semiempirical result of Liptay's theory. The slope of the line defines the solvatochromic sensitivity of the fluorophore in a series of the solvents, while the sign of the slope (either positive, negative, or near-zero) reflects the mechanism of the solvatochromism reflecting the role of solvents in solvation of the solute in the ground and excited states, as well as correspondent changes of the dipole moments of the molecule.

Further analysis reveals the dependence of the dipole moments of the fluorophores on solvent polarity in the case study of BODIPYs and Porphyrins by the use of semiempirical quantum chemical calculations. It is observed that positive solvatochromism is characterised by a high value dipole moment of the fluorophores in the excited state and a low value in the ground state almost independent of the polarity of the solvents. On the other hand, negative solvatochromism is the result of a decrease in the dipole moment difference as the polarity of the solvents increases, which is a new observation in studies of the solvatochromism. According to common knowledge, the negative solvatochromism results from the lower value of the dipole moment in the excited state compared to that in the ground state.

The above statements displaying the positive, negative, and near-zero solvatochromism of the fluorophores are illustrated by several examples from the database of 725 BODIPYs for the series of 6–30 solvents recently collected at the Department of Inorganic Chemistry, ISUCT. Selected examples based on free base and zinc octaethylporphyrin also demonstrate negative and positive solvatochromic effects, respectively.

Observations discovered in current research are the new and advanced theoretical and semiempirical results for the analysis of solvatochromism. They could serve for quick selection of target compounds and prediction of the solvatochromic behavior of the fluorescent sensors.

## BACTERIOCHLORINS MODIFIED BY ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AS COMBINED ACTION AGENTS

**Tikhonov S.<sup>1</sup>, Demchuk N.<sup>1</sup>, Fadeeva A.<sup>1</sup>, Abramova O.<sup>2</sup>, Morozova N.<sup>3</sup>, Plutinskaya A.<sup>3</sup>, Pankratov A.<sup>3</sup>, Grin M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA-Russian Technological University, 86 Vernadsky Avenue, 119571 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>A. Tsyb Medical Radiological Research Center – branch of the National Medical Research Radiological Center of the Ministry of Health of the Russian Federation (A. Tsyb MRRC), Obninsk, Kaluga region, 249031, Russia;

<sup>3</sup>P. Hertsen Moscow Oncology Research Institute – branch of the National Medical Research Radiological Centre of the Ministry of Health of the Russian Federation, 2nd Botkinsky pr., 3, 125284 Moscow, Russia;

e-mail: deviantprince13th@gmail.com

Drawbacks of individual therapy can be avoided by combining PDT with other treatment methods, such as radiation therapy, neutron capture therapy, chemotherapy, etc. In this work, potential drugs whose molecules contain both photodynamic and chemotherapeutic pharmacophores were obtained for the first time. A derivative of natural bacteriochlorophyll a with a tin(IV) and gold (I) complexes, which has chemotherapeutic activity, acts as an agent for PDT.

In our project, we have developed several synthesis routes for organometallic compounds and their derivatives. Based on these strategies, we obtained a number of modified derivatives of natural bacteriopurpurine containing O- and C-donor metal complexes based on various amino acids (histamine, histidine, lysine, aspartic and glutamic acid).

Potential targets for the obtained compounds were predicted by *in silico* methods, and their photochemical properties were also studied. Binding tests with the DNA molecule showed that agents based on tin (IV) complexes can be incorporated into it and lead to intercalation. While compounds based on gold(I) complexes did not show high binding energies. Part of the obtained data on the energy of DNA binding correlates with the data of molecular docking.

Studies of biological activity *in vitro* showed a significant increase in activity in comparison with dipropoxy-BPI for modifications containing tin and almost no increase in efficiency for gold-containing agents. The combined effect of dark and photoinduced activity of these compounds was also studied.

However, on the basis of data previously obtained in our scientific group on gold (I) compounds, we conducted *in vivo* tests, where we saw an increase in the effectiveness of inhibition of tumor growth for a histamine-based agent.

The agents can be very effective drugs for the treatment of oncological diseases, however, special attention should be paid to the design of their structures and the choice of the ligand environment of the metal. The solution to some of the problems of these compounds can be the introduction of a biodegradable linker between the molecules of the macrocycle and the complex.

*The work was carried out with financial support RSF (No 21-13-00078).*



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ BODIPY В РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

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

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

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

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

E-mail: sergeyusoltsev@yahoo.com.

BODIPY (Бор-фторидные комплексы дипирринов) — органические люминофоры, обладающие превосходными фотофизическими характеристиками. Как правило представители этого класса обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, высокими коэффициентами молярной экстинкции и узкими полосами поглощения и испускания.

Кроме этого, бордипиррины легко подвергаются синтетической модификации, позволяющей как с высокой точностью сдвигать максимумы поглощения и испускания так и добиваться отклика квантового выхода люминесценции и времени жизни возбужденного состояния на макроскопические параметры системы (полярность, динамическую вязкость среды, температуру, pH и т. д.) [1].

Тем не менее, использование BODIPY в практике затруднено фактором, являющимся проблематизирующим в части практического применения молекулярных сенсоров в целом – их характеристики в “сложных” условиях – в поверхностях раздела фаз, в условиях высоких концентраций, в присутствии антирастворителей исследованы недостаточно.

В работе исследуются фотофизические характеристики 8-[п-децилоксибензил]-2,4-диэтил-1,3,5,7-тетраметил-BODIPY в условиях насыщенного раствора, в системах ацетонитрил-вода при различных соотношениях растворителей и при вариации концентрации люминофора и на поверхности раздела фаз вода-воздух при сжатии монослоя (в частности в присутствии ко-сурфактантов).

Показано, что соединение в разной степени проявляет гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия в зависимости от условий микроокружения и внешней ориентации, что позволяет, с одной стороны, добиться контролируемых изменений в фотофизических характеристиках через управление равновесиями образования агрегатов в основном и возбужденных состояниях, и с другой стороны, контролировать параметры микроокружения люминофора через анализ параметров спектров поглощения и люминесценции в стационарном состоянии и параметров кривых распада возбужденного состояния.

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (Проект № СП-4814.2022.4), часть экспериментальных результатов получена с использованием технической базы Центра коллективного пользования ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).*

## Литература

- [1] Solomonov A.V., Marfin Y.S., Rumyantsev E.V. Design and applications of dipyrin-based fluorescent dyes and related organic luminophores: From individual compounds to supramolecular self-assembled systems // *Dyes and Pigments*. 2019. Т. 162. С. 517–542.

# СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИГИДРО-1H-ДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ СИММЕТРИЧНОГО И НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

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

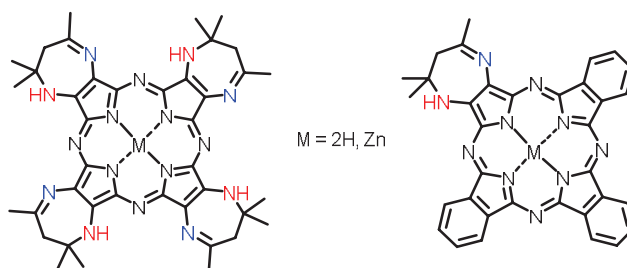
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

*E-mail: alinamf@mail.ru.*

Ранее нами были получены диазепинопорфиразины, поглощающие в ближней ИК-области, которые сочетают в своем составе имино и вторичные аминогруппы [1]. Оказалось, что NH-группы в диазепиновых фрагментах участвуют во внутримолекулярном переносе заряда (ICT) и сильно тушат эмиссию. Эксперименты по спектрофотометрическому и флуоресцентному титрованию показали, что соединения чувствительны к незначительному изменению кислотности среды, причем наблюдается протонирование не amino, а иминогрупп, которое приводит к разгоранию флуоресценции.

На данном этапе впервые был получен тетрадиазепинопорфиразинат цинка симметричного строения, который был функционализирован с помощью реакции метилирования с  $\text{CH}_3\text{I}$  в целях получения водорастворимой формы макроцикла. Также была произведена попытка метилирования самого динитрильного предшественника.

Также впервые был получен низкосимметричный трибензо-монодиазепинопорфиразин ( $A_3B$ -типа) двумя различными способами: в результате реакции раскрытия субфталоницианинового кольца в присутствии дииминоимина, а также в результате смешанной стерически контролируемой циклизации фталонитрила и 6,7-дигидро-1H-1,4-дикарбонитрила в присутствии бутилата лития [2]. Выявлен наиболее оптимальный способ получения низкосимметричного трибензо-монодиазепинопорфиразина ( $A_3B$ -типа).



Данные соединения были охарактеризованы с помощью набора различных спектральных методов (УФ-видимая спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия), также были изучены флуоресцентные свойства.

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

## Литература

- [1] Skvortsov I.A., Fazlyeva A.M., Khodov I.A., Stuzhin P.A. (2020). Porphyrazines with annulated diazepine rings. 5. Near-IR-absorbing tetrakis (6, 7-dihydro-1 H-1, 4-diazepino) porphyrazines and effects of acid solvation on their spectral properties. *New Journal of Chemistry*, 44(42), 18362–18371.
- [2] Donzello M.P., Ercolani C., Mannina L., Viola E., Bubnova A., Olga G.K., Stuzhin P.A. (2008). Synthesis and spectroscopic properties of low-symmetry tribenzoporphyrazines with annulated 6H-1, 4-diazepine ring. *Australian journal of chemistry*, 61(4), 262–272.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ С-Н-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В РЯДУ ФТАЛОЦИАНИНОВ

**Шагалов Е.В.<sup>2</sup>, Калинина К.А.<sup>2</sup>, Киселёв А.Н.<sup>1,2</sup>, Майзлиш В.Е.<sup>2</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>**

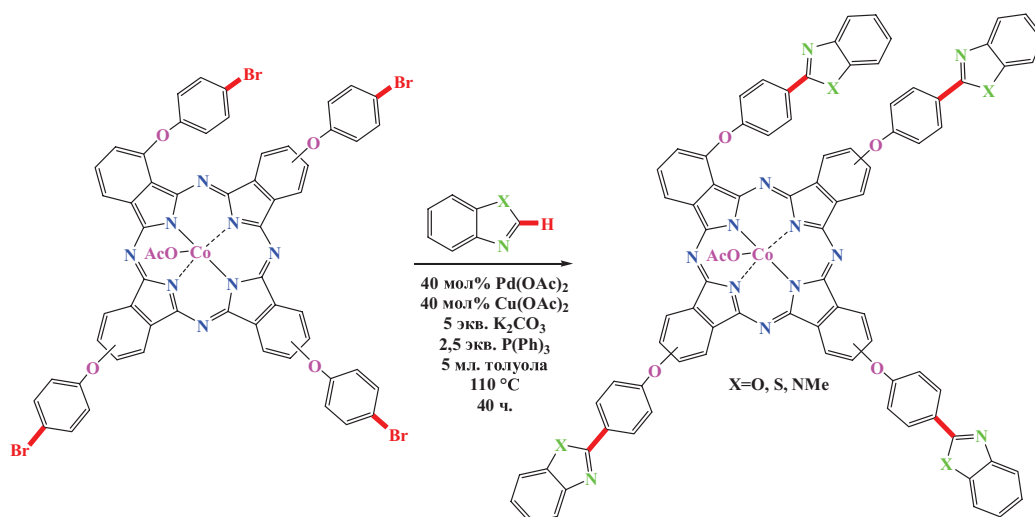
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

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

e-mail: shagalov.1997@mail.ru

Фталоцианины являются перспективными соединениями в создании новых функциональных материалов [1], медицинских препаратов [2], фотовольтаических устройств [3]. Одной из важных проблем в синтезе фталоцианинов с гетероциклическими заместителями является получение соответствующих гетерилзамещённых фталонитрилов, которые зачастую труднодоступны. Более удобный синтетический маршрут реализуется с помощью С-Н-функционализации, катализируемой комплексами переходных металлов [4].

Целью настоящей работы является синтез новых фталоцианинов с гетероциклическими заместителями с использованием реакции С-Н-функционализации.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

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

## References

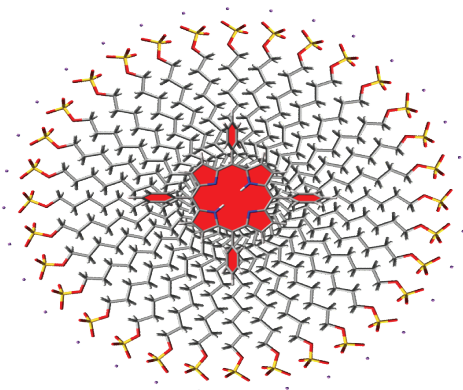
- [1] Wan Q. Insight on Performance Degradation of Phthalocyanine Cobalt-Based Gas Diffusion Cathode for Carbon Dioxide Electrochemical Reduction / Q. Wan, Y. Liu, C. Ke, Y. Zhang, W. Jiang, Y. Qu, J. Zhang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. **2021**. Vol. 9, №51. P. 17214–17220.
- [2] Wang J. Self-assembled manganese phthalocyanine nanoparticles with enhanced peroxidase-like activity for anti-tumor therapy / J. Wang, S. Gao, X. Wang, H. Zhang, X. Ren, J. Liu, F. Bai // Nano Research, **2021**. P. 1–8.
- [3] Chaulagain N. Zinc phthalocyanine conjugated cellulose nanocrystals for memory device applications / N. Chaulagain, K.M. Alam, P. Kumar, A. E. Kobryn, S. Gusarov, K. Shankar // Nanotechnology. **2021**. Vol. 33, №5. P. 703–710.
- [4] Kiselev A.N. Functionalization of Porphyrins Using Metal-Catalyzed C-H Activation / A.N. Kiselev, S.A. Syrбу, N.Sh. Lebedeva, Y.A. Gubarev // Inorganics. **2022**. Vol. 10, №5. P. 63.

# РН-КОНТРОЛИРУЕМАЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

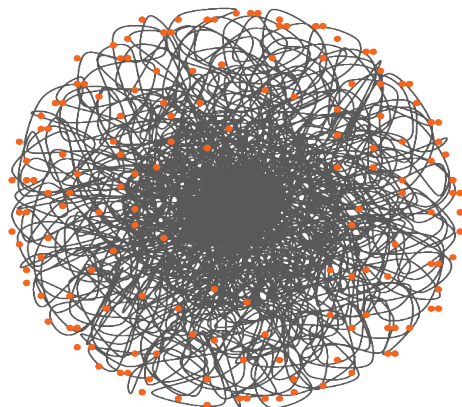
**Шейнин В.Б., Куликова О.М., Койфман О.И.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.*

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



$\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4/(\text{NaDS})_{64} \sim 4 \text{ nm}$



$\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4/\text{NNP} \sim 100 \text{ nm}$

Предложен метод рН-управляемой солюбилизации гидрофобных порфириновых фотосенсибилизаторов, тетрапиррольная платформа которых обладает свойствами рН-зависимого анион-молекулярного рецептора, с помощью анионных амфифильных наночастиц. Получены водорастворимые формы тетрафенилпорфирина в виде комплексов  $\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4/(\text{NaDS})_{64}$  с мицеллами додецилсульфата натрия и  $\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4/\text{NNP}$  с наночастицами биосовместимого полисульфоната Nafion DE 1020. Дипротонирование этих комплексов приводит к разгоранию флуоресценции в области терапевтического окна, интегральная интенсивность которой превышает флуоресценцию препарата Fotoditazin® для ФДТ тераностики опухолей. Уникальной особенностью возбужденного комплекса  $\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4/\text{NNP}$  является смещение равновесий его протонирования к физиологическому значению рН здоровых тканей, которое является стартом разгорания его рН-индуцированной флуоресценции. В слабо-кислой области рН, соответствующей микроокружению опухоли, возрастание интегральной флуоресценции достигает 250 %, что составляет только четвертую часть от максимального значения флуоресценции  $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{Ph})_4/\text{NNP}$ . Полученный результат демонстрирует возможность и принцип создания рН-зависимых «вкл-выкл» фотосенсибилизаторов для ФДТ тераностики на основе производных  $\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_4$ , с высокой фототоксичностью внутри опухоли и низкой фототоксичностью за ее пределами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-03-01104)*

## Литература

- [1] Sheinin V.B., Kulikova O.M. Dyes and Pigments. **2021** Vol. 194, 109589. . Doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109589.  
 [2] Simonova O.R., Sheinin V.B. Russian Journal of General Chemistry **2008**; 78(6):1268-72. <https://doi.org/10.1134/S1070363208060297>.

# ПОДХОД К ПОСТФУНКЦИОНИЗАЦИИ МОКП UiO-66 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОНАТ- ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА

**Шлыков И.В.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

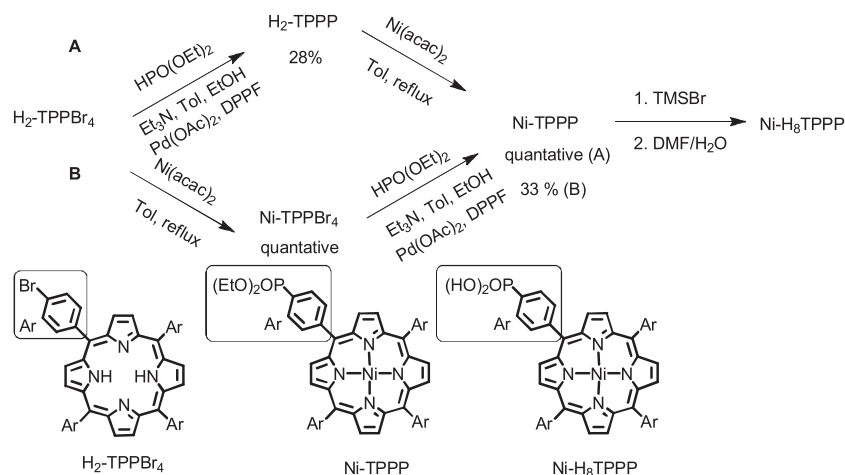
<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

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

E-mail: [ivan.shlykov.materials@mail.ru](mailto:ivan.shlykov.materials@mail.ru).

Zr(IV)-содержащие металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это уникальный класс химически стабильных высокопористых материалов. Модификация МОКП за счет иммобилизации в структуру активных молекул расширяет спектр свойств этих материалов, перспективных для различных дальнейших приложений. Порфирины зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы, однако их применение в катализе ограничено высокой стоимостью и сложностью регенерации. Синтез гибридных материалов на основе обоих типов соединений позволит создать новые гетерогенные катализаторы, важным достоинством которых является возможность регенерации. Таким образом, целью исследования является разработка метода модификации поверхности МОКП UiO-66 для получения гибридных материалов путем иммобилизации порфиринов.

Для модификации UiO-66 был выбран порфирин, содержащий фосфонатные группы, для которых ожидалось прочное связывание с дефектными центрами UiO-66. Для синтеза целевого порфирина (Ni-H<sub>8</sub>TPPP) были реализованы 2 подхода, различающиеся последовательностью стадий фосфорилирования и металлирования.



Синтез гибридного материала проводили при взаимодействии UiO-66 и Ni-H<sub>8</sub>TPPP в сольвотермальных условиях. По данным РФА и РЭМ гибридный материал сохранил кристаллическую структуру и размер частиц, однако удельная площадь поверхности уменьшилась в 2 раза. По данным ТГА гибридного материала удалось оценить долю иммобилизованного порфирина, которая составила 18 масс. %. Анализ данных ИК-спектроскопии позволил предположить бидентатный мотив связывания [1].

Таким образом, разработанный подход является новой стратегией, перспективной для дальнейшего получения каталитически активных гибридных материалов.

## Литература

- [1] Birin K.P. et al. An approach towards modification of UiO-type MOFs with phosphonate-substituted porphyrins // Polyhedron. 2022. Vol. 219, P. 115794.



# ПОРФИРИНЫ С РАСШИРЕННОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Шремзер Е.С.,<sup>1,2</sup> Бирин К.П.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия.

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

E-mail: [esshremzer@edu.hse.ru](mailto:esshremzer@edu.hse.ru).

За счёт способности к генерации активных форм кислорода порфирины находят широкое применение в катализе в качестве фотосенсибилизаторов. Модификация тетрапиррольного макроцикла за счёт расширения ароматической системы является рычагом к изменению электронного строения порфиринов и управлению их физико-химическими свойствами, в том числе фотостабильностью и высокой каталитической активностью.

На основании ранее разработанной методологии [1] и путем последующего деметаллирования был получен ряд новых пиазин-аннелированных порфиринов с расширенной ароматической системой **3b-6b** (Схема 1).

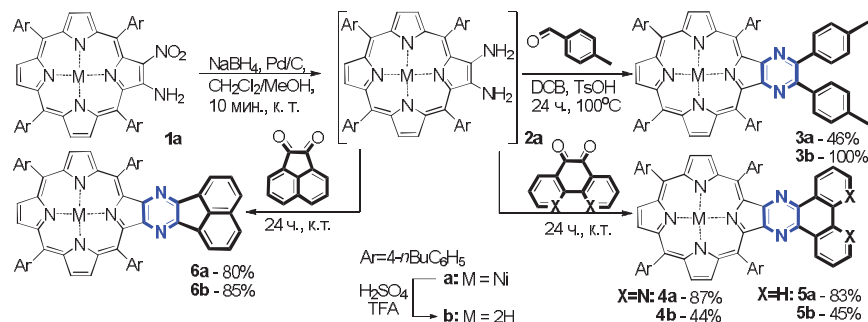


Схема 1. Синтез пиазин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов.

Анализ спектров поглощения **3b-6b** показал, что расширение ароматической системы приводит к батохромному сдвигу основных полос поглощения до 25 нм относительно неаннелированного аналога. Данное смещение указывает на изменение энергии граничных орбиталей полученных порфиринов.

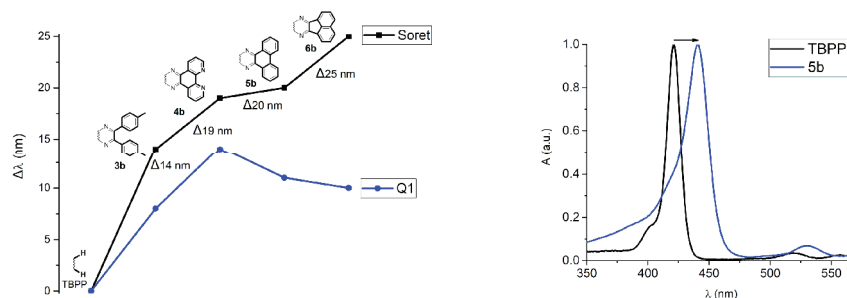


Рисунок 1. Смещение основных полос поглощения полученных порфиринов.

Анализ каталитической активности показал, что **5b** в количестве 10<sup>-3</sup> мол.% показал высокую фотостабильность и высокую фотокаталитическую активность в реакции окисления тиоанизола.

## Литература

- [1] Birin K.P., Poddubnaya A.I., Abdulaeva I.A., Gorbunova Y.G., & Tsvadze A.Y. Revisiting 2, 3-diaminoporphyrins: key synthons for heterocycle-appended porphyrins. *Dyes and Pigments*, **2018**, 156, 243–249.



---

# **Стендовые доклады**

# СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОНИТРИЛОВ

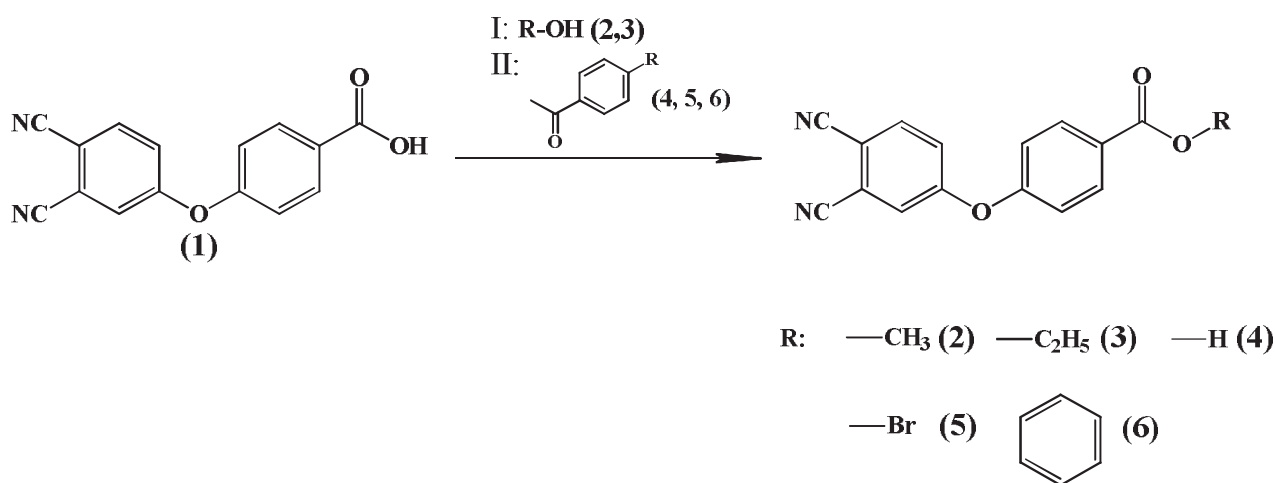
**Асонов А.М., Кострова Е.А., Малясова А.С.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*E-mail: bubnalla@yandex.ru.*

Фталонитрилы нашли свое применение в различных областях химии. Благодаря модификации данных соединений ученые успешно применяют фталонитрилы и их аналоги в качестве пигментов, разнообразных красящих агентов, катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов, фотосенсибилизаторов, полупроводниковых материалов и т.д.

В представленной работе впервые были синтезированы феноксифталонитрилы (**2-6**) путем модификации 4-(4'-карбоксо)феноксифталонитрила.



Полученные соединения **1-5** выделены и охарактеризованы методами ЭСП, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными термогравиметрического анализа.

Для соединений **2** и **3** проведены квантово-химические расчеты. Молекулы оптимизированы по методу B3LYP/6-31G в программе Gaussian 3.0. В ходе исследовательской работы был проведен анализ распределения электронной плотности в рамках схемы NBO.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0008.)*

# НОВЫЕ 1-АЛКОКСИ-2-ЙОД-ЭТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРОФИЛЛА А КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Белых Н.Д.<sup>1а</sup>, Пушкарева Е.И.<sup>2</sup>, Пылина Я.И.<sup>3</sup>, Белых Е.С.<sup>3</sup>,  
Велегжанинов И.О.<sup>3</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>

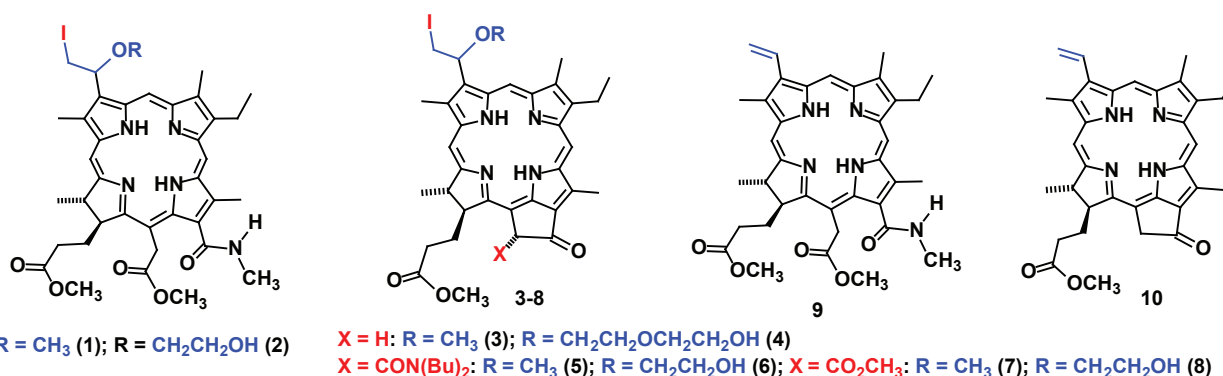
<sup>1</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

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

E-mail: [uxx228000@mail.ru](mailto:uxx228000@mail.ru)

Одним из перспективных направлений совершенствования фотосенсибилизаторов (ФС) медицинского назначения является усиление их способности генерировать активные формы кислорода (АФК) и увеличение различия между концентрациями, при которых проявляется темновая и фотоиндуцированная токсичность. Известно, что внедрение в молекулу ФС атомов галогена усиливают их способность генерировать синглетный кислород при фотовозбуждении. В настоящей работе исследована темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность ряда новых производных хлорофилла *a*, содержащих в молекуле атом йода (**1-8**) в сопоставлении с хлоринами без йода (**9, 10**) по отношению к клеткам линий *HeLa*, *A549*, *HT-29*. В качестве количественной меры темновой и фотоиндуцированной токсичности использовали и величину  $IC_{50}$ .



Показано, что внедрение атома йода увеличивает соотношение  $IC_{50(темн.)}/IC_{50(фото)}$ . Наиболее выраженное фотодинамическое действие оказывают хлорины **1, 2** и **4**, причем наилучшее соотношение  $IC_{50(темн.)}/IC_{50(фото)}$  наблюдалось для форбина **4** (не менее 2000-4500 в зависимости от типа клеток). Установлено, что соединения **1, 2** и **4** в концентрации 1 мкМ быстро проникают в клетки, при освещении красным светом (660 нм, 12 Дж/см<sup>2</sup>) и вызывают увеличение уровня окислительного стресса. Кроме того, воздействие соединения **4** (0.5 мкМ) и облучения вызывает фотоиндуцированную гибель клеток линии *HeLa* преимущественно путем апоптоза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. тем НИР 1021062211116-4-1.4.1. и 122040600024-5. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ХЛОРИНОВОГО ТИПА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ФДТ

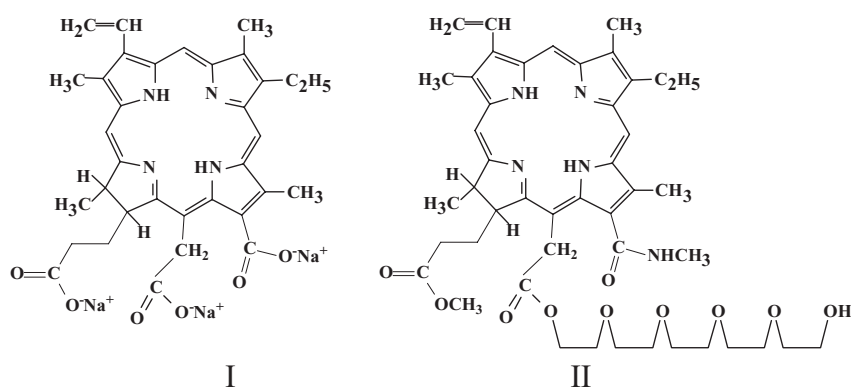
**Бондарева Т.В.<sup>1</sup>, Золоткова С.М.<sup>1</sup>, Шухто О.В.<sup>1</sup>, Батов Д.В.<sup>2</sup>,  
Моршнев Ф.К.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>, Березин Д.Б.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ФГБУН ИХР им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

<sup>3</sup>Институт химии ФГБУН Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из наименее инвазивных способов эффективного лечения злокачественных новообразований и антибиотикорезистентных микробных суперинфекций [1]. Несмотря на большой успех фотодинамической терапии на клиническом уровне в течение последних десятилетий, имеются существенные ограничения используемых в настоящее время ФС, связанные с недостаточной селективностью накопления ФС в опухолевых клетках. Эти проблемы можно преодолеть при переходе на ФС третьего поколения, где пигмент комбинируется с соответствующими системами доставки лекарств. Другим способом улучшения фармакокинетических и фотофизических характеристик лекарственных средств является регулирование гидрофильно-липофильного баланса ФС за счет варьирования функциональных заместителей на периферии макроцикла. В связи с этим ожидается, что использование тринатриевой соли хлорина  $e_6$  (I) и его конъюгата, ковалентно связанного с пентаэтиленгликольным фрагментом (II), повысит тропность ФС к опухолевым клеткам:



I

II

Модификация структуры фотосенсибилизаторов хлоринового типа объемными гидрофильными либо ионизированными анионными группами должна уменьшить агрегацию препаратов и улучшить их фотофизические характеристики. В работе представлено сравнительное исследование сольватации, агрегации и взаимодействия ФС I и II с биосовместимыми мицеллярными неионогенными (Твин 80, Pluronic P123) и полимерными (ПВП, ПЭГ) поверхностно-активными веществами (ПАВ). Согласно предложенной ранее математической модели [2] спектрофотометрически рассчитаны константы связывания ФС-ПАВ, методом тушения флуоресценции определены сайты локализации ФС в мицелле, методом динамического светорассеяния определен размер агрегатов в водных растворах. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

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

## Литература

- [1] Кустов А.В., Березин Д.Б., Стрельников А.И., Лапочкина Н.П. Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Москва: Ларго, 2020. 108 с.
- [2] Berezin D.B., Kustov A.V., Krest'yaninov M.A., Shukhto O.V. et al. // J. Mol. Liq., 2019, 283, 532–536.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНА С ТРИБРОМИДОМ ФОСФОРА

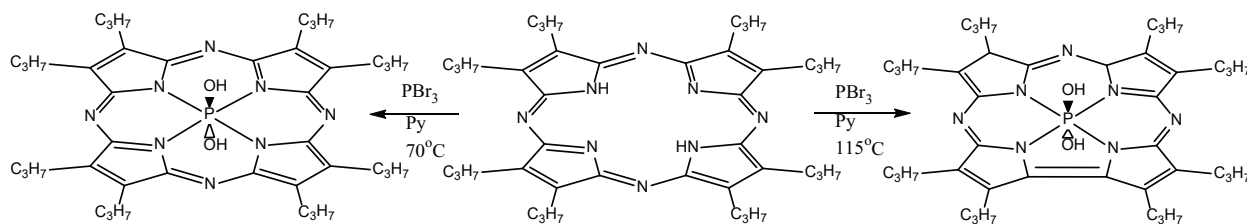
**Волкова А.В.<sup>1</sup>, Лазовский Д.А.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: [nastyavolkova2210@mail.ru](mailto:nastyavolkova2210@mail.ru)

Порфиразины – тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, обладающие высокой способностью к связыванию различных ионов внутри своей координационной полости. Свойства порфиразинов можно тонко настроить как с помощью введения различных центральных ионов, так и с помощью модификации периферии или же самого макроцикла [1].

Введение фосфора внутрь порфиразинового цикла приводит к двум интересным случаям: образованию порфиразина фосфора и образованию его сокращенного аналога – корролазина фосфора. Внедрение фосфора внутрь таких макроциклов придает конечному продукту уникальные химические, физические и, особенно, фотофизические свойства [2,3].

До сих пор были описаны лишь комплексы фосфора с арилзамещенными порфиразинами и корролазинами [2,3]. Особый интерес с фундаментальной точки зрения представляет изучение производных незамещенного порфиразина. Однако, его исследование сдерживается труднодоступностью и низкой растворимостью. Среди алкилзамещенных порфиразинов наиболее легко доступным является пропил замещенный порфиразин, который может быть получен исходя из октина [4].



В ходе данной работы проведено изучение процесса взаимодействия октапропилпорфиразина с трибромидом фосфора. Обнаружено существенное влияние как соотношения реагентов, так и температуры, при которой проводится реакция, на конечные продукты. Таким образом, были выделены октапропилпорфиразин фосфора (V) и октапропилкорролазин фосфора (V).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-53-26004).

## Литература

- [1] Rodriguez-Morgade M.S., Stuzhin P.A. The chemistry of porphyrazines: an overview. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2004**, 8(9), 1129–1165.
- [2] Zhang X. Tetrabenzotriazacorrole: Its synthesis, reactivity, physical properties, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 285, 52–64.
- [3] Li J., Subramanian L.R., Hanack M. Studies on Phosphorus Phthalocyanines and Triazatetrabenzcorroles. *European Journal of Organic Chemistry*, 1998, **1998**(12), 2759–2767.
- [4] Colombari C., Kudrik E.V., Tyurin D.V., Albrieux F., Nefedov S.E., Afanasiev P., Sorokin A.B. Synthesis and characterization of  $\mu$ -nitrido,  $\mu$ -carbido and  $\mu$ -oxo dimers of iron octapropylporphyrazine. *Dalton Transactions*, **2015**, 44, 2240–2251.

# КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

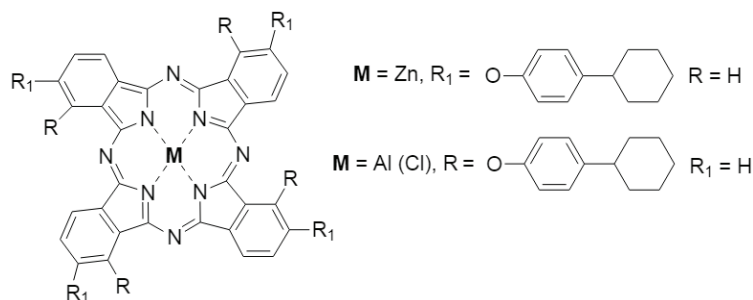
**Вьялкин Д.А., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю., Жабанов Ю.А.**

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

*E-mail: zhabanov@gmail.com.*

Металлофталоцианины обладают уникальной сопряженной ароматической  $\pi$ -системой, которая обеспечивает их высокую оптическую активность, химическую и термическую стабильность [1]. Кроме того, развита синтетическая химия описываемых соединений, что позволяет получать макроциклы фталоцианина с функциональными заместителями в периферических и непериферических положениях, что открывает практически неисчерпаемые возможности этих молекул [2–3].

Известно, что тетразамещенные фталоцианины образуются в виде смеси четырех изомеров положения – рандомеров в различных соотношениях [4]. В связи с этим определить конформационный состав и строение комплексов является важной задачей.



Геометрическое и электронное строение комплексов фталоцианина цинка и алюминия изучалось с помощью метода теории функционала плотности (DFT, функционал B3LYP, B3LYP – D3, CAM – B3LYP) в комбинации с базисным набором dgdzvp. Для определения конформационного состава был использован метод GFN2\_xTB, реализованный в программном пакете CREST. Было обнаружено, что для соединений фталоцианина цинка возможно существование 56 – 132 конформеров, для фталоцианина алюминия – 60. Также были смоделированы электронные спектры поглощения фталоцианина алюминия и цинка методом TDDFT, учитывающие 20 возбужденных состояний. TDDFT расчеты проводились с использованием двух функционалов: с поправкой Гримме (B3LYP – D3) и CAM – B3LYP. Важно отметить, что на основании сравнения теоретического и экспериментального спектров, можно сделать вывод, что структура, полученная с использованием функционала B3LYP – D3, наиболее вероятна. В случае же с фталоцианином цинка – разделение не представляется возможным между структурами и функционалами при сравнении с экспериментальными данными: полосы Q и Core для каждого соединения идентичны и повторяют друг друга.

*Квантово-химические расчеты выполнены при поддержке гранта РФФ 21-73-10126.*

## Литература

- [1] Thomas A. L. Phthalocyanine Research and Applications // CRC Press. **1990**.
- [2] The Porphyrin Handbook / K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA), 2003. Vol. 15. 3925 p.
- [3] Nemykin V.N., Lukyanets E.A. Synthesis of substituted phthalocyanines // Arkivoc. **2010**. Vol. 2010. P. 136–207.
- [4] Rager C., Schmid G., Hanack M. // Chem. Eur. J. **1999**. Vol. 5. P. 280–288.



# ХЛОРИНЫ С ФРАГМЕНТОМ АЗОТИСТОГО ИПРИТА НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

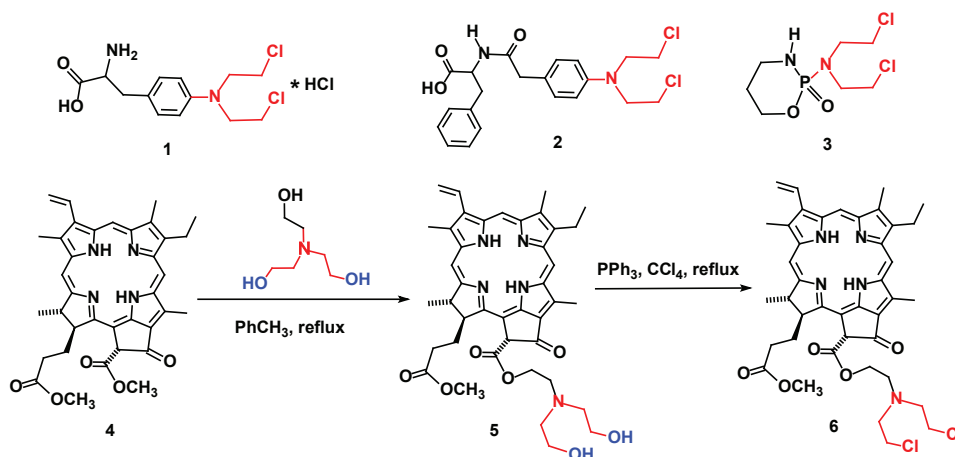
Гилева Н.В.<sup>1</sup>, Тулаева Л.А.<sup>1,2</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар, Россия.

<sup>2</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

E-mail: lopuhova2809@mail.ru.

Разработка новых химиотерапевтических препаратов для терапии онкологических заболеваний представляет большой интерес. Производные азотистого иприта, такие как Сарколизин (1), Лофенал (2), Циклофосамид (3), широко используются в качестве противоопухолевых алкилирующих антинеопластических агентов. Повысить селективность действия подобных производных можно, связав с порфириновым макроциклом, наличие которого способствует накоплению соединения в опухоли. Синтез хлорина с фрагментом азотистого иприта на периферии макроцикла основан на внедрении фрагмента триэтаноламина на периферию макроцикла метилфеофорбида *a* (4) путем формирования сложноэфирной связи по положению 13(2) с участием одной из гидроксильных групп триэтаноламина. Переэтерификацию сложноэфирной группы 4 с образованием хлорина 5 удалось осуществить без добавления активирующих агентов и оснований, поскольку, как нами было показано ранее, переэтерификация сложноэфирной группы экзоцикла в присутствии основания активации не требует, а триэтаноламин может выступать в роли основания. Модификация внедренного на периферию макроцикла фрагмента триэтаноламина в реакции Аппеля позволяет перейти к хлорину 6 с фрагментом азотистого иприта на периферии макроцикла.



Конъюгирование фрагмента азотистого иприта с хлориновым макроциклом относительно лабильной сложноэфирной связью может способствовать его высвобождению в опухолевой клетке и селективности противоопухолевого действия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. темы НИР 1021062211116-4-1.4.1. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# BIOACTIVE VITAMIN B<sub>12</sub> HYDROPHOBIC DERIVATIVE: SELF-ASSEMBLY AT INTERFACES AND ANTIDOT ACTIVITY

Gromova O.A.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>2,1</sup>, Salnikov D.S.<sup>2</sup>, Gromov A.N.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center “Computer Science and Control” of Russian Academy of Sciences, Moscow.

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

<sup>3</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.

E-mails: unesco.gromova@gmail.com; maiorova.larissa@gmail.com.

The biological functions of vitamin B<sub>12</sub> as well as the possibility of its chemical modification make it a promising tool in the design and development of new drugs. Currently, much attention is given to the study of the properties of vitamin B<sub>12</sub> derivatives which might expand the area of their practical applications.

We have recently shown that a hydrophobic derivative of vitamin B<sub>12</sub>, aquacyanocobyrinic acid (AC) heptamethyl ester, soluble in a wide range of organic solvents, exhibits biological activity by restoring the myelin sheath of neurons [1], i.e. acts as a drug (synthetic analogue of vitamin B<sub>12</sub>). Studies are currently underway on the hepatoprotective properties of the compound (in vivo). An explanation of the obtained, a priori unexpected results of experiments on animals, requires the involvement of fundamental research *in vitro*.

The objectives of this work are to study the possibility of forming AC ensembles with properties that differ from those of the original compound; the establishment of molecular mechanisms of interactions both between the molecules of the derivative of vitamin B<sub>12</sub> in the process of self-assembly at the interfaces, and between this drug and the toxic compound – anti-tuberculosis drug isoniazid.

Self-assembly of vitamin B<sub>12</sub> derivative was studied at the air-water interface. It was shown that nanoparticles (NPs) are structural and functional units of the layers on water surface. Their structure and properties were analyzed within the framework of the author’s model of a nanostructured M-monolayer using method of quantitative analysis of isotherms, modified to solve specific problems [2]. It has been established that the properties of the formed ensembles (NPs) in thin films prepared using Langmuir-Schaefer technique differ from those of the parent molecules. NPs are stable both at the solid surface–air and at the solid surface–water interfaces.

It was determined that AC is an oxidant of isoniazid in aqueous solution. Isonicotinamide, pyridine-4-carboxaldehyde, and isonicotinic acid and reduced AC contained Co<sup>2+</sup> were the products of the oxidation. Analysis of the kinetic data showed that the oxidation proceeds through a complex formation between AC and isoniazid. It followed by fast inner-sphere electron transfer to yield reduced AC and hydrazyl radical that further forms the final products. The products indicated that AC reduced the formation of toxic metabolites of the isoniazid oxidation. These data, the bioactivity of AC along with literature data allow us to suggest that it could serve as an antidote in isoniazid poisoning.

*This work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175, all studies), ISUCT, and Ministry of Science and Higher Education of the RF (FZZW-2020-0008, synthesis of the compounds for study).*

## References

- [1] Gromova OA et al. *BioNanoSci.* 2022, 12, 74–82.
- [2] (a) Maiorova LA D.Sc. Diss. **2012**; (b) Valkova LA, et al. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **2012**, 61, 631–636; (c) Vu TT et al. *Macromolecules* **2016**, 9, 73–79; (d) Maiorova LA et al. *Langmuir* **2018** 34, 9322–9329.

# СИНТЕЗ 4-[(E)-(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФТАЛОНИТРИЛА

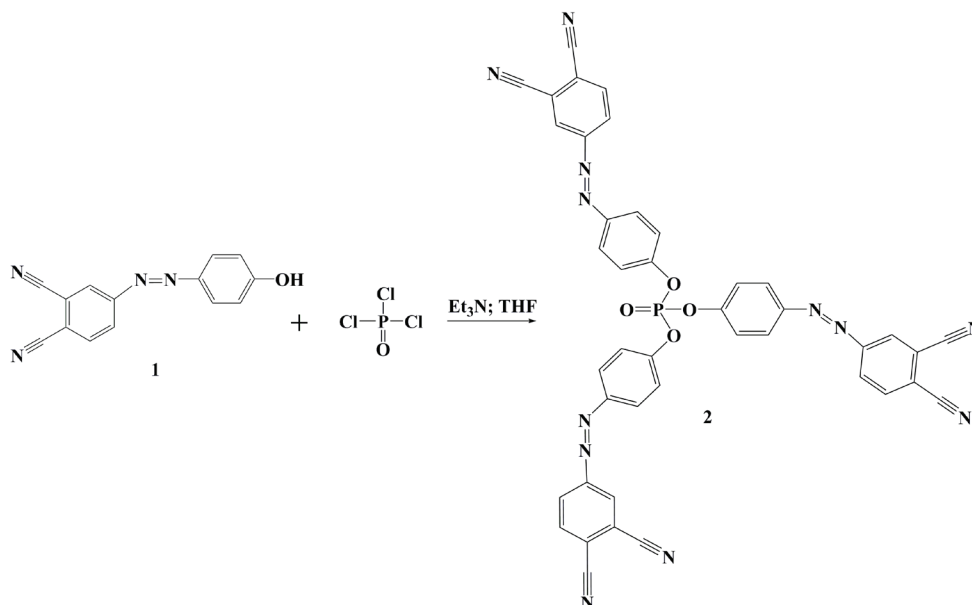
Гуськов С.А., Кострова Е.А., Малясова А.С., Тихомирова Т.В., Александрыйский В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

E-mail: bubnalla@yandex.ru.

Полимеры на основе фталонитрилов отличаются высокими физическими свойствами и используются в качестве матриц для полимерных композиционных материалов (ПКМ). Для получения ПКМ на основе фталонитрилов особое внимание уделяется температурному диапазону процесса стеклования [1, 2].

В данной работе впервые был получен трис-(4-(3,4-дицианоазазенил)фенил)фосфат (ТФФ) **2** в результате реакции между 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)азазенил]фталонитрилом [3] **1** и оксихлоридом фосфора в ТГФ в присутствии триэтиламина [1]. Полученное соединение охарактеризовано методами ЭСП, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.



В ходе термогравиметрического анализа были определены температурные интервалы процесса деструкция ТФФ. Установлено, что соединение разлагается без температуры плавления.

В данной работе получен новый гибкий фталонитрильный мономер. Фосфатный ликер соединяет три молекулы трис-(4-(3,4-дицианоазазенил)фенил)фталонитрила, имеющие три терморективные циано-группы, свойства которых повышают жесткость фосфорсодержащих матриц фталонитрила.

Кроме использования в качестве матриц, ТФФ имеет перспективы в качестве прекурсоров для получения фталоцианинов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0008.)

## Литература

- [1] Yakovlev M. V. et al. Reactive and Functional Polymers. **2020**. № 146. p. 104409.
- [2] Bulgakov B. A. et al. European Polymer Journal. **2016**. № 84. p. 205–217.
- [3] Тихомирова Т.В. И др. Журнал общей химии. **2015**. № 85(12). с. 2049–2056.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЯДА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ХЛОРИНОВОГО ТИПА СО СРЕДСТВАМИ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ

**Дрондель Э.А.<sup>1</sup>, Моршнев Ф.К.<sup>1,2</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Шухто О.В.<sup>1</sup>, Каримов Д.Р.<sup>1</sup>, Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестов РАН, Иваново, Россия.

<sup>3</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

E-mail: drondel2014@mail.ru.

Онкологические заболевания и различные инфекции, вызванные мультирезистентными к антибиотикам микроорганизмами, представляют собой серьезную проблему. Использование фотодинамической терапии (ФДТ) возможно в качестве альтернативы общепринятым методам лечения социально значимых заболеваний, вызванных как патогенными микроорганизмами, так и опухолевыми клетками. Для проведения сеанса ФДТ необходимо сочетание таких нетоксичных компонентов как: фотосенсибилизатор (ФС) и кислород. При воздействии на них света определенной длины волны и интенсивности, результатом их взаимодействия будет генерация активных форм кислорода, в частности, синглетного кислорода ( $^1O_2$ ) [1].

Большинство тетрапиррольных макрогетероциклических ФС гидрофобны, слабо растворимы и подвержены агрегации в водных растворах даже после введения в их молекулы заряженных функциональных групп. Агрегация приводит к снижению эффективности ФС за счёт уменьшения генерации активных форм кислорода, снижения биодоступности лекарственного средства, времени циркуляции препарата в системе кровообращения и аффинности к клеточным мембранам. Включение молекул ФС в соответствующие наноносители, такие как полимерные, мицеллярные или липосомальные ПАВ, значительно увеличивает эффективность фотосенсибилизаторов в водных растворах за счет дезагрегации лекарств. Более того, наноагрегаты солюбилизируют молекулы фотосенсибилизаторов и обеспечивают их эффективную доставку к нужным мишеням внутри живой ткани [2, 3].

Методом спектрофотометрического титрования было исследовано взаимодействие между молекулами ФС хлоринового типа и наноносителями, такими как биосовместимое мицеллярное поверхностно-активное вещество Твин 80 и полимер медицинского назначения ПВП. Получены константы связывания и стехиометрия образования молекулярных комплексов. Подробное обсуждение результатов приведено на постере.

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

## Литература

- [1] Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., et al. *Macroheterocycles*, **2020**, 13(4), 311–467.
- [2] Berezin D.B., Kustov A.V., Krest'yaninov M.A., Shukhto O.V. et al. *J. Mol. Liq.*, **2019**, 283, 532–536.
- [3] Кустов А.В., Березин Д.Б., Кручин С.О., Батов Д.В. *Журн. физич. химии*, **2022**, 96(4), 582–588.

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОНЪЮГАТЫ ПОРФИРИНОВ С УГЛЕВОДАМИ

**Забалуева Я.А.<sup>1</sup>, Любимцев А.В.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>2</sup>**

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

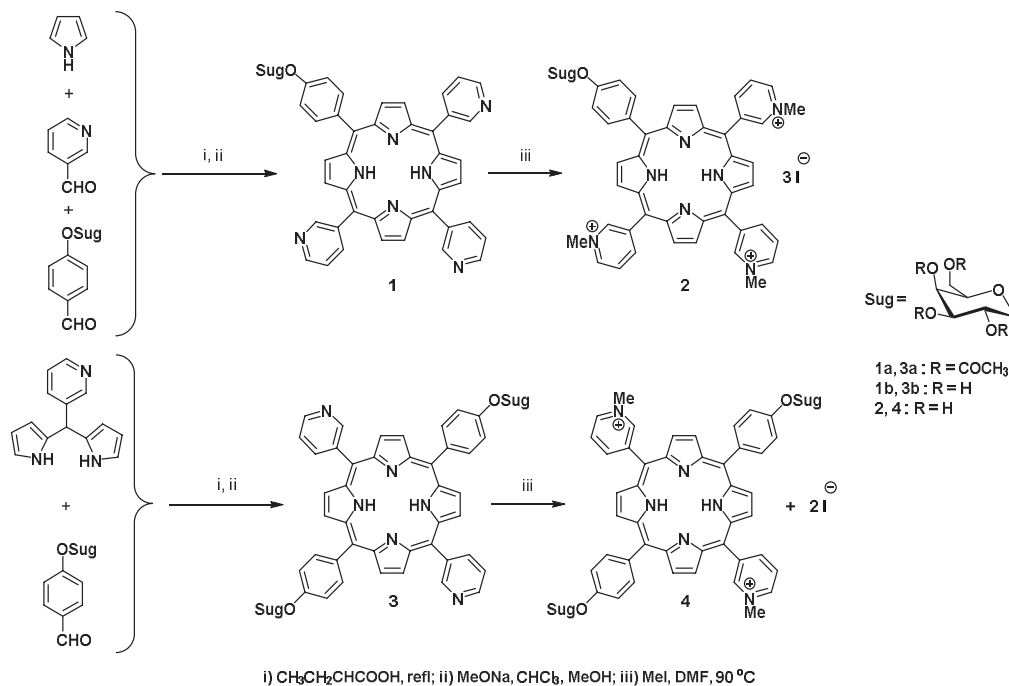
<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия.

E-mail: yanazabalueva417@gmail.com.

Порфирины, содержащие углеводные остатки, являются перспективными фотосенсибилизаторами и проявляют не только фотодинамическую противоопухолевую активность, но и способны к фотодинамической инактивации вирусов и бактерий. Фотофизические и гидрофобные/гидрофильные свойства фотосенсибилизатора являются важными параметрами, которые необходимо учитывать. Поскольку простые порфирины гидрофобны, добавление полярных групп, таких как углеводные остатки и/или пиридиновые группы, требуется для усиления их гидрофильных свойств.

В этой связи целью исследования явился синтез новых несимметричных водорастворимых порфиринов с фрагментами сахаридов.

Порфирины А<sub>3</sub>В **1а** и АВВВ **3а** типа получены конденсацией 4-ацетилгалактозилбензальдегида, 3-пиридилкарбоксальдегида и пиррола (для **1а**) и 4-ацетилгалактозилбензальдегида с 3-пиридидипирролилметаном (для **3а**) в кипящей смеси пропионовая кислота–пропионовый ангидрид.



Гидролиз ацетильных групп в смеси метанол-хлороформ в присутствии метилата натрия приводит к галактозилпроизводным **1b** и **3b**. Последующим метилированием пиридильных атомов азота в порфиринах **1b** и **3b** йодистым метилом в среде ДМФА получены водорастворимые катионные конъюгаты **2** и **4**.

Очистку синтезированных порфиринов **1** и **3** осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле; индивидуальность соединений подтверждена данными ТСХ и ВЭЖХ, а их строение – методами электронной, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI TOF).

Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20140.

# НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ ФТОРЗАМЕЩЁННЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ С 1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

**Зайцев М.В.<sup>1</sup>, Чуфарин А.Е.<sup>1</sup>, Скворцов И.А.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

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

E-mail: mark.vladimirovich.zaitsev@gmail.com.

Субфталоцианины (sPc) – низший гомологический ряд фталоцианиновых (Pc) комплексов. Благодаря своим физико-химическим свойствам, данные макроциклы активно изучаются, как потенциальные *n*- или *p*- проводники для органической фотовольтаики [1,2]. Фторированные производные, обладая высоким сродством к электрону, рассматриваются как акцепторные материалы, т.е. полупроводники *n*-типа. Низкосимметричные субфталоцианины, содержащие фторированные бензольные кольца исследовались в качестве потенциальных биомаркеров на аденокарциному [3].

В рамках данной работы была впервые реализована циклотримеризация тетрафторфталонитрила и 5,6-дифенил-6Н-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила с хлоридом бора (III), с целью получения макроцикла с одним или двумя diaзепиновыми фрагментами (Рис. 1). Из-за образования в реакционной смеси Cl<sub>2</sub>, выделяющегося в ходе тримеризации, происходило электрофильное хлорирование по метиленовой группе diaзепинового кольца. Состав полученных соединений были подтверждены с помощью методами ИК, УФ-видимой, MALDI-TOF и ЯМР спектроскопии.

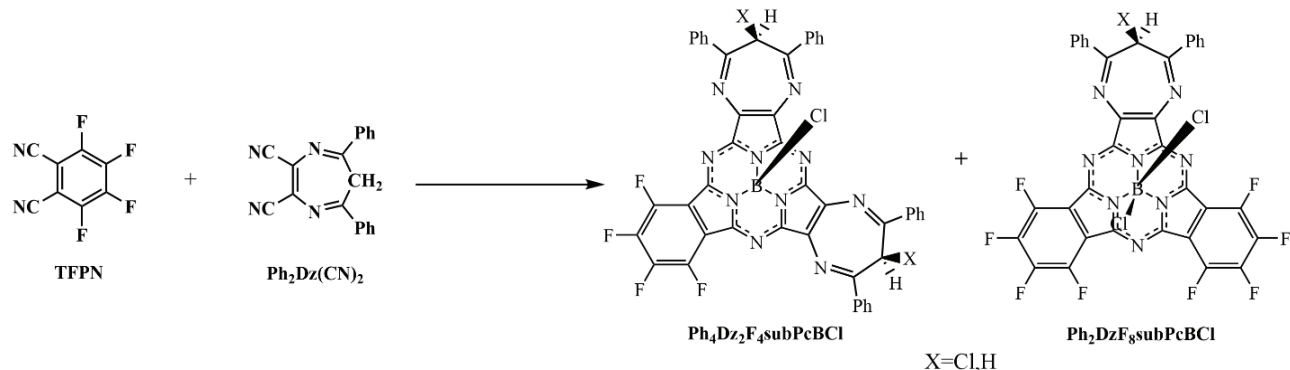


Рисунок 1. Схема синтеза

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90276).

## Литература

- [1] Morse G.E., Bender T.P. Boron Subphthalocyanines as Organic Electronic Materials. ACS Appl. Mater. Interfaces. **2012**. V. 4. P. 5055–5068.
- [2] Grant T.M. Boron subphthalocyanines and silicon phthalocyanines for use as active materials in organic photovoltaics. The Chemical Record. **2019**. V. 19. N. 6. P. 1093–1112.
- [3] McAuliffe K.J. et al. Low-symmetry mixed fluorinated subphthalocyanines as fluorescence imaging probes in MDA-MB-231 breast tumor cells. International journal of molecular sciences. **2017**. V. 18. N. 6. P. 1177.



# СТРУКТУРА, СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОФИЗИКА НАНОАНСМБЛЕЙ С УЧАСТИЕМ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Зенькевич Э.И., Качан С.М.**

*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.*

*E-mail: zenkev@tut.by.*

Супрамолекулярная химия представляет собой постоянно развивающуюся область фундаментальных и прикладных исследований, связанных с изучением физико-химических свойств наноансамблей, в которых отдельные молекулы или молекулярные блоки связаны за счет взаимодействий различной природы (ковалентные, нековалентные, электростатические и др.). В этом направлении первая работа по синтезу и исследованию фотофизики химических димеров порфиринов и металлопорфиринов была представлена М. Гоутерманом с соавторами в 1972 г. В СССР исследования по химии димеров и тримеров стерически затрудненных порфиринов были опубликованы З.И. Жилиной с соавторами в 1982 г. Вместе с тем определяющая заслуга и несомненный приоритет исследований в этом направлении связаны с именами Г.В. Пономарева и А.М. Шульги, выдающихся экспертов в химии тетрапиррольных соединений и их химических димеров и специалистов в области оптической и ЯМР-спектроскопии тетрапирролов. Начиная с 1982 г., в ходе многолетнего и плодотворного сотрудничества с минской школой фотофизиков под руководством Г.П. Гуриновича были успешно синтезированы химические димеры порфиринов и хлоринов с различными спейсерами, которые стали предметом систематических стационарных и время-разрешенных исследований в сочетании с глубоким теоретическим анализом спектро-структурных корреляций и механизмов релаксационных процессов. Логическим продолжением использования подхода «снизу-вверх» явилось формирование и изучение мультипорфириновых и мультихлорофильных комплексов различной морфологии, а также самособирающихся наноансамблей на основе полупроводниковых квантовых точек и порфириновых макроциклов.

В докладе на примере исследованных химических димеров и наноансамблей с участием тетрапиррольных соединений рассматриваются ситуации, когда наряду с традиционными процессами миграции энергии и фотоиндуцированного переноса электрона, впервые обнаружены новые пути и механизмы безызлучательных релаксационных процессов, не исследованные ранее: 1) триплет-триплетный перенос энергии; 2) дистанционные обменные d-π эффекты; 3) «горячий перенос» в ходе колебательной релаксации возбужденных состояний (случай локализованного экситона); 4) дезактивация триплетных состояний в химических димерах за счет стерических взаимодействий порфириновых макроциклов с фенильным спейсером; 5) фемтосекундный перенос электрона при низких температурах; 6) дистанционный перенос заряда по механизму суперобмена в триадах порфиринов; 7) туннелирование электрона в условиях квантового ограничения.

Совокупность полученных результатов является основой для разработки элементной базы в современной молекулярной электронике, фотонике, медицине и нанобиотехнологиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (2021–2025 гг., Беларусь), European Union Grant Bio4Comp № 732482 (2019 г.) и Программы Приглашенных ученых Технического университета г. Хемнитц (2020–2021 гг. Германия).*

# СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ В ЗАМЕСТИТЕЛИ АЗОГРУППЫ И АТОМЫ БРОМА

**Казарян К.Ю., Бычкова А.Н., Еремеев И.Е., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.**

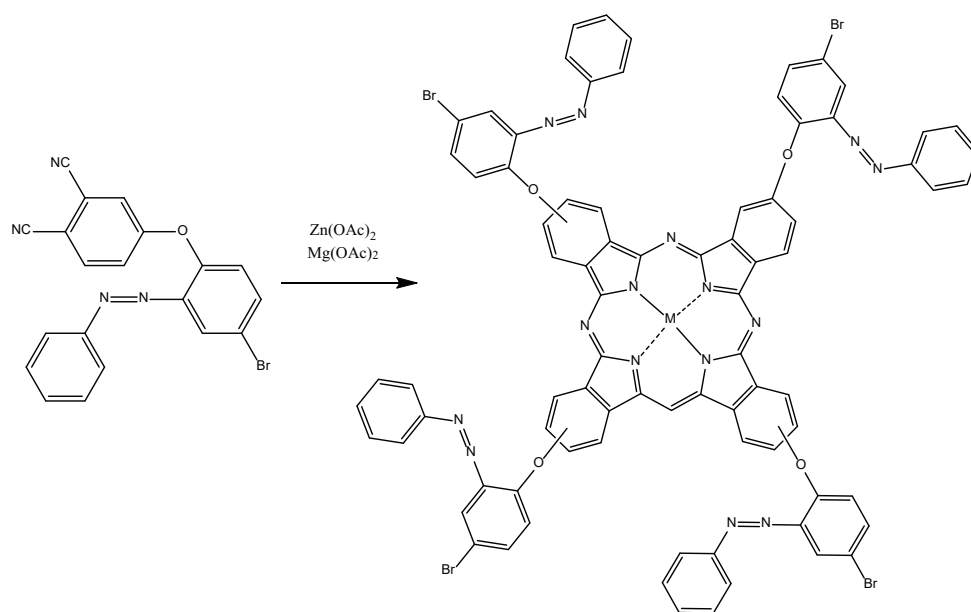
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

*E-mail: kristina@kazaryan.su.*

Замещенные фталоцианины являются уникальным классом соединений для создания новых материалов. Модификация периферии макроцикла, природа металла-комплексобразователя позволяют получать соединения с заданными физико-химическими и электронными свойствами. Введение азогрупп позволяет расширить диапазон поглощения данных соединений, а наличие атомов галогена на периферии приводит к снижению агрегации, что позволяет расширить области применения фталоцианиновых комплексов.

В данной работе представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов с цинком и магнием, содержащими на периферии остатки бромфеноксiazокрасителей.

Синтез металлокомплексов осуществляли методом темплатной тетрамеризации соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатом цинка или магния при температуре 190 °С.



Все полученные комплексы были очищены с привлечением хроматографии. Строение полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией.

Полученные комплексы – порошкообразные вещества зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ДМФА). Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в различных растворителях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

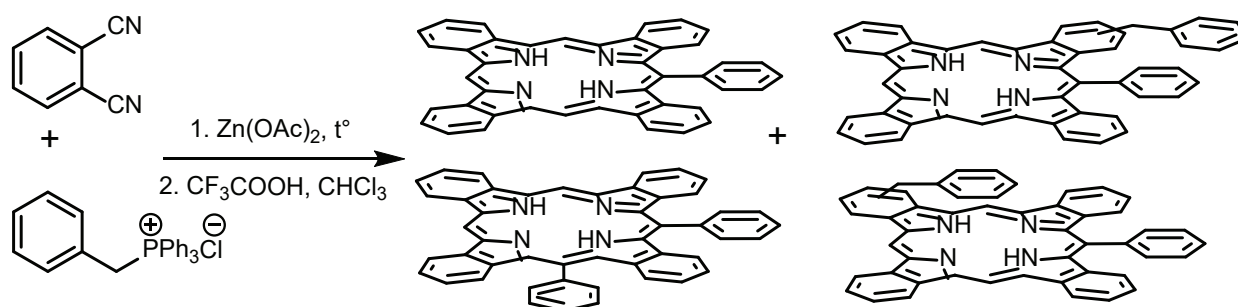
# 5-PHENYL- AND 5,10-DIPHENYLTETRABENZOPORPHYRINS AND THEIR "BENZYL ADDUCTS": SYNTHESIS AND IDENTIFICATION

**Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E.**

*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

*E-mail: kalashn2000@mail.ru.*

Phthalocyanines and tetrabenzoporphyrins (TBPs) are key compounds in the tetrapyrrole family and have a wide range of physicochemical properties and applications. The presence of four annelated aromatic rings stabilizes the  $18\pi$ -electron system compared to porphyrins, which leads to more pronounced aromaticity, flat geometry, and, as a result, better optical properties in the visible and near-infrared (NIR) spectral regions. Compared to phthalocyanines, TBPs have additional opportunities for functionalization, since substituents in their case can be introduced not only into annelated benzene rings, but also into *meso*-positions, which opens up the possibility of affecting the  $18\pi$ -electron conjugation system and control the physicochemical properties of these molecules. TBPs with the number of *meso*-substituents from one to three deserve special note. They are characterized by an asymmetric electron density distribution, which leads to a modification of the linear and an improvement in the nonlinear optical characteristics.



In this work, we propose a new synthetic approach to low-symmetry *meso*-aryl-substituted TBPs *via* template assembly, using for the first time a benzyltriphenylphosphonium salt as a donor of *meso*-carbon bridges. This approach made it possible not only to selectively obtain and characterize high-purity 5-phenyl- and 5,10-diphenyl-TBP ligands, but also for the first time to isolate and reliably characterize the so-called "benzyl adducts", which, according to MALDI-TOF mass spectrometry data, represent mono-benylation products of the target compounds at the TBP core [1]. Moreover, the analysis of the one-dimensional and two-dimensional <sup>1</sup>H NMR spectral data allowed to establish the fact that benzylation is selective at annelated benzene rings, which indicates the probable electrophilic nature of this process. Finally, the successful separation of benzylated and non-benzylated TBPs led to the detection of some differences in their UV-vis and fluorescence spectra, although it was previously believed that the spectral characteristics of these compounds are identical.

## References

- [1] Kalashnikov V.V., Chernyak A.V., Kalashnikova I.P., Pushkarev V.E., Tomilova L.G. // *Dyes Pigm.*, **2020**, 175, 108130.

# ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ДИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ BODIPY

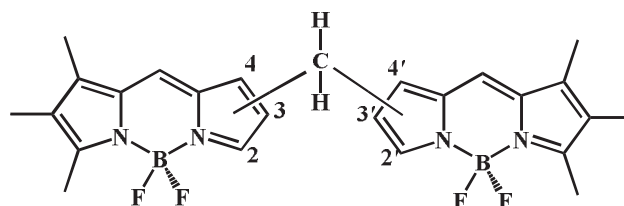
**Калягин А.А., Антина Л.А., Березин М.Б., Антина Е.В.**

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия.*

*E-mail: gasel.93@mail.ru.*

Бор(III) дипиррометенаты (BODIPY), благодаря синтетической доступности и широким возможностям настройки оптических свойств посредством дериватизации структуры, на сегодняшний день признаны одним из наиболее перспективных классов фотосенсибилизаторов с высокими квантовыми выходами генерации синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ . К настоящему времени разработаны весьма эффективные агенты фотодинамической терапии (ФДТ) на основе трех основных типов BODIPY структур: галогензамещенные; донорно-акцепторные конъюгаты с другими соединениями; димеры и более крупные олигомеры. Две последние группы соединений привлекли особое внимание, так как отсутствие «тяжелых» атомов минимизирует их цитотоксичность в ФДТ. Недавно обнаружено, что димеры BODIPY с ортогональной ковалентной связью  $\text{C}_{\text{pyr}}-\text{C}_{\text{meso}}$  отличаются особо важным преимуществом: сочетанием достаточно высоких квантовых выходов как флуоресценции, так и генерации синглетного  $^1\text{O}_2$  (ФД). Двойная фототриггерная активность позволяет простой монохроматической системе *bis*(BODIPY) выполнять две функции, необходимые для комплексной диагностики (визуализации) и цитотоксичности на основе активных форм кислорода для ФДТ. Очевидно, что оба ключевых свойства должны быть точно сбалансированы, в этой связи разработка передовых фотодиагностических ФДТ агентов является одной из самых актуальных задач современной науки о биоматериалах.

Нами получены *bis*(BODIPY) с метиленовым спейсером  $\text{C}_{\text{pyr}}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{pyr}}$ , сшивающим дипиррометеновые домены по 2,2'-, 2,3'-, 3,3'-, 4,4'-позициям проксимальных пиррольных ядер (1–4) и проведен сравнительный анализ показателей их флуоресценции и генерации  $^1\text{O}_2$  в различных по природе средах.



**R – 2,2'- (1), 2,3'- (2), 3,3'- (3), 4,4'- (4)**

Оценка эффективности генерации синглетного кислорода проведена по интенсивности фосфоресценции  $^1\text{O}_2$  при 1270 нм с использованием прибора Flutime 300 (PicoQuant, Германия).

Все комплексы демонстрируют высокую чувствительность флуоресценции к природе среды, квантовый выход которой достигает 100% для соединений 1-3 и 60-85% для 4 в неполярных средах, но снижается на 1-2 порядка в полярных растворителях. Димеры 1-3 демонстрируют сравнительно низкий ФД (4 – 7%) в изученных средах различной природы. Значительно больший на порядок ФД дает димер 4 в неполярных средах. Сочетание показателей флуоресценции и ФД позволяет отнести димер 4 к «мягким» фотодиагностическим ФДТ агентам.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.*

# СИНТЕЗ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ СТАФИЛОККОКОВ

**Киселёв А.Н.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup>, Юрина Е.С.<sup>1</sup>, Губарев Ю.А.<sup>1</sup>,  
Беянина Н.А.<sup>2</sup>, Широкова И.Ю.<sup>2</sup>, Ковалишена О.В.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>НИИ ПМ Университетской клиники ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России, Российская Федерация, 603155, г. Нижний Новгород, Верхневолжская набережная, 18/1.

E-mail: Scatol@yandex.ru.

Наиболее перспективным методом борьбы с антибиотико-резистентными бактериальными инфекциями является фотодинамическая инактивация с участием в качестве фотосенсибилизаторов порфиринов. Перспективной мишенью патогенов является их генетический материал. Порфирины могут встраиваться (интеркалировать) между азотистыми основаниями ДНК или образовывать внешние комплексы с большой и малой бороздкой ДНК. Для интеркаляционного взаимодействия фотосенсибилизатор должен быть в катионной форме, для формирования внешнего комплекса – в анионной форме. В таком случае, «настройку» комплексобразующих свойств фотосенсибилизатора можно осуществить путем введения гетероциклических фрагментов молекул в состав периферийных заместителей порфирина.

Катализ комплексами переходных металлов довольно широко используется для модификации макрогетероциклических соединений. Целью работы было получение водорастворимых порфиринов, содержащих гетероциклический фрагмент (бензоксазол, N-метилбензимидазол и бензотиазол) с использованием метода C-H-активации и изучение влияния гетероциклического заместителя в порфириновой молекуле на связывание с ДНК и исследования *in vivo* процессов фотоинактивации стафилококков *S.aureus* штамм 906 и *S.epidermidis* ATCC 14990. В докладе приводится путь направленного синтеза катионных порфиринов, содержащих пиридильные заместители, а также анионных, содержащих сульфогруппы. Строение и индивидуальность синтезированных соединений были доказаны методами ЯМР-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. Представлены результаты исследований процессов взаимодействия синтезированных порфиринов с ДНК. Проведенные биохимические исследования фотоинактивирующей способности порфиринов в отношении грамположительных бактерий штаммов золотистого и эпидермального стафилококка показавшие что катионные гетерилпорфирины проявляли бактерицидную активность в отношении грамположительных микроорганизмов рода *Staphylococcus* spp (*S.aureus* и *S.epidermidis*) после 15 минут облучения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.*

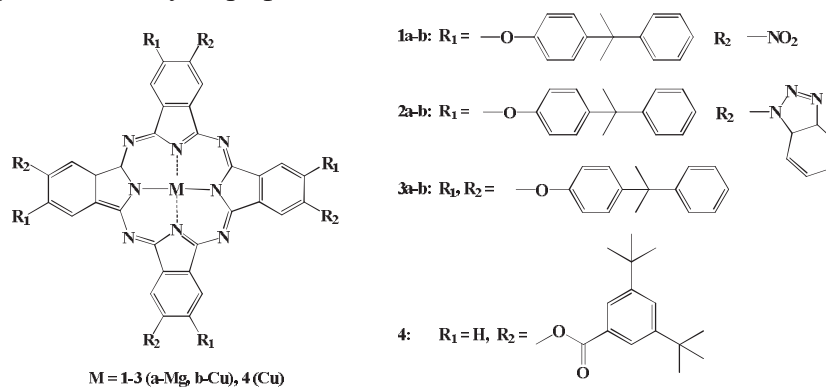
# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ МАГНИЯ (II) И МЕДИ (II)

**Кострова Е.А., Малясова А.С.**

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

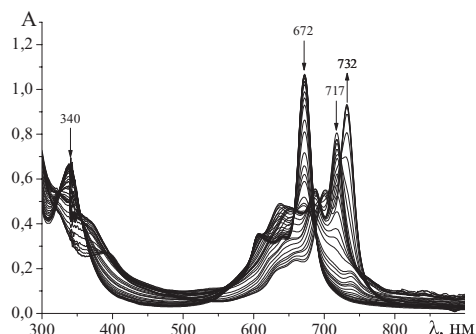
*E-mail: bubnalla@yandex.ru.*

Фталоцианины давно себя зарекомендовали в качестве сенсоров, полупроводников, материалов для нелинейной оптики, фотодинамической терапии и катализаторов структурирования силиксандиолов. Однако практическое использование невозможно без четкого знания поведения новых макрогетероциклических соединений в кислотно-основных средах, а также их устойчивости при действии ультрафиолета.

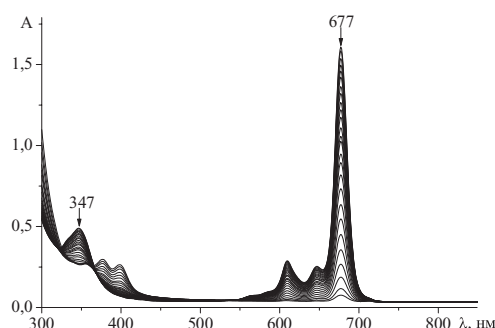


В работе показано состояние фталоцианинов магния (II) и меди (II) (**1-4**) в среде дихлорметан – трифторуксусная кислота (Рис. 1). Введение электронодонорных заместителей приводит к сильному росту значения рKa, а введение иона  $\text{Cu}^{2+}$  в макроцикл фталоцианина повышает основность мезоатомов азота благодаря значительному ионному характеру комплекса.

Исследована устойчивость фталоцианинов меди (II) и магния (II) (**1-4**) различного строения к действию УФ-излучения в бензоле при 20 °С. Под действием УФ-излучения в электронном спектре всех комплексов фталоцианинов в определенный период времени наблюдается постепенное уменьшение интенсивности Q-полосы и деструкция комплексов до бесцветных продуктов (Рис. 2). В работе установлено, что введение электронодонорных заместителей повышает устойчивость макроцикла.



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения **CuPc (4)** в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ( $C_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0,005 \div 10,87$  моль/л)



**Рис. 2.** Изменение ЭСП фталоцианина **CuPc (4)** в бензоле под действием УФ-излучения

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0008).*



# ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИДРИРОВАННЫХ ИЗОМЕРНЫХ МЕЗО-ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНОВ

**Кишалова М.В., Койфман М.О., Любимцев А.В.**

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

*E-mail: mariashipalova@mail.ru.*

Синтетические тетрапиррольные гетероциклические соединения на основе порфиринов и фталоцианинов, наряду с представителями их природных аналогов, являются объектами интенсивных научных исследований, особенно в областях медицины, сенсорики и экологии. Целый ряд природных и синтетических порфиринов и фталоцианинов применяется в настоящее время в качестве активных компонентов лекарственных препаратов для лечения онкологических заболеваний.

Целью настоящей работы явился поиск доступных методов получения новых фотосенсибилизаторов на основе мезо-тетрапиридилхлоринов **2** и бактериохлоринов **3**, разработка эффективных способов их выделения, исследование физико-химических и фотофизических свойств индивидуальных соединений и их композиций для выявления перспективных материалов для фотодинамической терапии (ФДТ) и фотодиагностики.

Для решения поставленной задачи проведен экспериментальный мониторинг процесса диимидного восстановления изомерных мезо-тетрапиридилпорфиринов **1**. Определены оптимальные условия проведения реакции для 3-пиридилзамещенного порфирина, ориентированные на получение желаемых продуктов реакции **2** или **3**. Показано, что в этих условиях для других изомерных мезо-тетрапиридилпорфиринов не происходит полной конверсии исходных порфиринов. Предложены эффективные методы разделения смесей хлорина и бактериохлорина. Все полученные новые соединения полностью охарактеризованы с применением современных методов: электронная, ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI TOF), ВЭЖХ.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0008).*

# СИНТЕЗ НОВОГО ОКТАФЕНОКСИЗАМЕЩЕННОГО ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА ЦИНКА ПУТЕМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

**Косов А.Д.<sup>1</sup>, Дубинина Т.В.<sup>1</sup>, Бурцев И.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

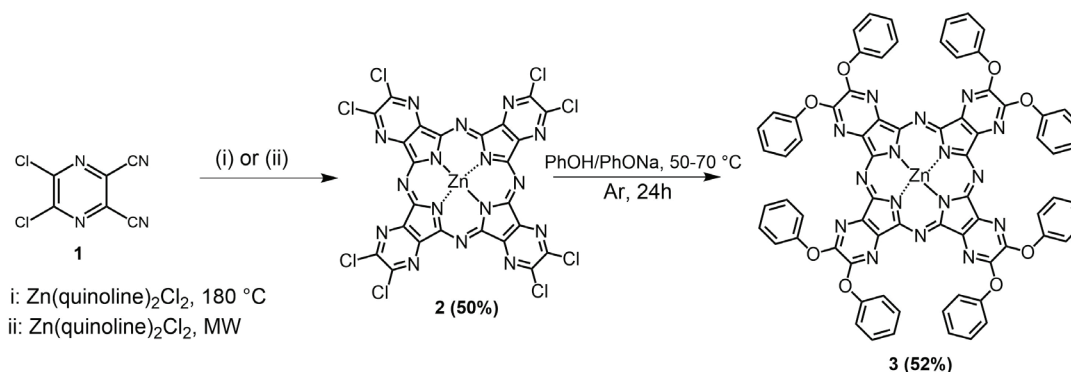
E-mail:kosov.a.d@yandex.ru.

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия.

Несмотря на обширные исследования арилокси-замещенных фталоцианинов, исследования арилокси, в дополнение к алкилокси пиразинопорфиразинов, редки из-за отсутствия соответствующих синтетических процедур.

В 1999 году *E.H. Morkved et al.* [1] сообщили, что их попытки получить октафенокси-замещенные пиразинопорфиразины из исходного октафенокси нитрила приводят к образованию свободного фенола и темно-синего порошка, поскольку фенокси-заместители слишком лабильны для макроциклического образования.

Позже группа *N.B. McKeown* [2] столкнулась с проблемой, заключающейся в том, что феноляты лития непригодны для активации образования фталоцианина и что фенолят-анионы являются превосходными уходящими группами по сравнению с алкилоксидами в ароматических нуклеофильных реакциях, так как подвергаются нежелательной переэтерификация. Для того чтобы решить эту проблему была проведена *постсинтетическая* модификация исходного октахлорпиразинопорфиразина – нуклеофильное замещение восьми атомов хлора. Таким образом, впервые получен октафенокси-замещенный комплекс **3**. Кроме того предложен синтез исходного октахлорпиразинопорфиразина путем сплавления хинолинииевого комплекса цинка и исходного нитрила с использованием термической и микроволновой активации.



Все полученные соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI-TOF, UV-Vis-NIR и ИК спектроскопии. Строение ключевого соединения **3** подтверждено методом ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY. Для соединения **3** зарегистрированы квантовые выходы флуоресценции и синглетного кислорода, время жизни флуоресценции, методом ЦВА изучены электрохимические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадание № 121021000105-7.

## Литература

- [1] *Morkved E.H., Ossletten H., Kjoson H.H.* Preparation of octa (alkoxy) azaphthalocyanines. *Acta Chemica Scandinavica*. **1999**, 53(12), с 1117–1121.
- [2] *Makhsed S., Ibrahim F., Bezzu C.G., McKeown N.B.* The synthesis of metal-free octaazaphthalocyanine derivatives containing bulky phenoxy substituents to prevent self-association. *Tetrahedron Letters*. **2007**. 48(41), с 7358–7361.

# СИНТЕЗ И СОСТАВ ПАРА КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА С ЦИНКОМ, КАДМИЕМ, ИНДИЕМ, ГАЛЛИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

Ерошин А.В.<sup>1</sup>, Кузьмин И.А.<sup>1</sup>, Коптяев А.И.<sup>1,2</sup>, Жабанов Ю.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

E-mail: wonderfull\_37@list.ru

Тонкие пленки на основе макрогетероциклических соединений могут использоваться в фотоэлектронике и в качестве элементов интегральных микросхем. Основные процессы микроэлектронной промышленности являются газофазными.

В данной работе синтезированы металлокомплексы тетрабензопорфиринов, исследована их термическая стабильность и способность к конгруэнтному переходу в газовую фазу.

Тетрабензопорфиринат цинка (ZnTBP) был получен путем конденсации фталимида и ацетата цинка в расплаве при температуре 620К в течение 1 ч. Очистка реакционной массы от примесей исходных реагентов последовательным кипячением в разбавленных растворах едкого натра и соляной кислоты. Целевой продукт выделяли экстракцией ДМФА, осаждением в воду, промывали ацетоном и хлороформом. Выход ZnTBP составил 15 %. Комплексы MTBP (M=Cd, In(Cl), Ga(Cl), Fe) синтезированы из ZnTBP путем деметаллирования в концентрированной серной кислоте и комплексообразования с солью соответствующего металла в кипящем ДМФА в течение 6 ч.

Проведено масс-спектрометрическое исследование возможности процесса конгруэнтного перехода в газовую фазу тетрабензопорфирина  $H_2TBP$ , его комплексов с железом и цинком MTBP (M=Fe(II), Zn) и тетра-(трет-бутилбензо)порфирина  $H_2(t-Bu)_4TBP$  эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Исследование проводилось с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для термодинамических исследований. Твердый образец испаряли из молибденовой эффузионной ячейки с отношением «площадь испарения/площадь эффузионного отверстия» равным 1000.

В масс-спектре безметалльного  $H_2TBP$  присутствует молекулярный ион, с существенно более низкой интенсивностью по сравнению с осколками/продуктами разложения. Постепенно, при нагревании до 780 К интенсивность молекулярного иона уменьшается. В масс-спектре ZnTBP в диапазоне температур 638-735 К присутствует достаточно интенсивный пик, соответствующий молекулярному иону  $ZnTBP^+$ .

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

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ С ПРЕПАРАТОМ ДЕРИНАТ® В СРЕДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

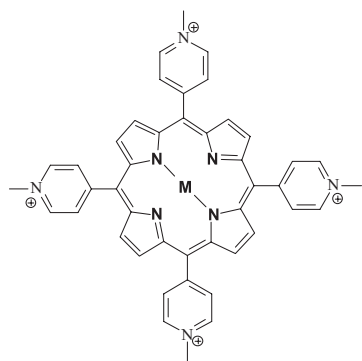
**Куликова О.М.<sup>1</sup>, Шейнин В.Б.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>**

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

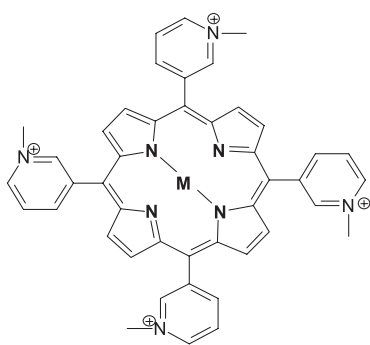
<sup>2</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.*

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

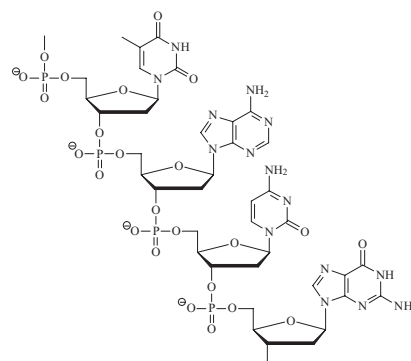
Тетрапиррольные макроциклы очень хорошо известны как фотосенсибилизаторы первого и второго поколений и применяются в фотодинамической терапии онкологических заболеваний и противомикробной терапии. Одним из механизмов действия ФДТ является взаимодействие фотосенсибилизатора с ДНК при локализации в ядре клетки и фоторазрушение ДНК под действием света. Исследование водорастворимых порфириновых производных, которые обладали бы возможностью связывания с ДНК при локализации в ядре клетки, позволит разработать новые перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии и диагностики заболеваний. Существенным преимуществом водорастворимых катионных порфиринов является то, что для этих соединений возможны различные типы связывания с дуплексами ДНК. Это делает подобные порфирины яркими образцами взаимодействий «лекарственное средство – ДНК», а также подходящими соединениями для исследования структуры ДНК.



5,10,15,20- тетракис(N-метил-4-пиридил)порфирин,  
M=H<sub>2</sub>, Zn, Sn, Co, Cu



5,10,15,20- тетракис(N-метил-3-пиридил)порфирин,  
M=H<sub>2</sub>, Zn



Структурный фрагмент ДНК

В данной работе посредством анализа изменений в спектрах поглощения, флуоресценции и кругового дихроизма выполнено сравнительное исследование равновесий образования молекулярных комплексов катионных порфиринов с ДНК в составе коммерчески доступного лекарственного препарата Деринат® (натриевая соль ДНК) при 25 °С в физиологическом растворе с pH 5,5. Изученные катионные порфирины эффективно взаимодействуют с ДНК, что подтверждается спектральными откликами в спектрах поглощения, флуоресценции и кругового дихроизма. Определяющим фактором типа взаимодействия в среде физиологического раствора является наличие аксиально-связанных молекул растворителя (вода или гидроксид-ионы, в зависимости от pH среды).

# PHOTOINACTIVATION OF NOSOCOMIAL ANTIBIOTIC RESISTANT BACTERIA WITH A NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN

**Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Kukushkina N.V.<sup>1,2</sup>, Solomonova N.N.<sup>3</sup>, Lyalyakina E.V.<sup>3</sup>, Berezin D.B.<sup>2</sup>**

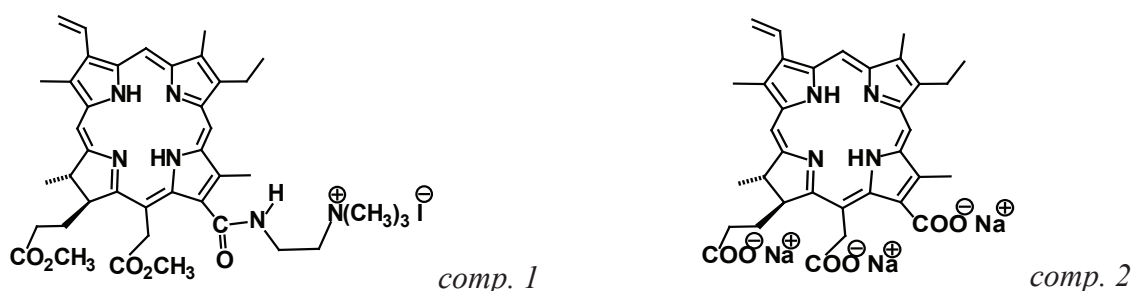
<sup>1</sup>United Physical Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya str., 1.

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153012 Russia, Ivanovo, Sheremetev av, 7.

<sup>3</sup>Clinical laboratory, Ivanovo Regional Clinical Hospital, 153000 Ivanovo, Russia.

E-mail: kustov@isuct.ru.

Superinfections caused by multiresistant microorganisms is a rapidly growing and alarming problem around the world [1]. The unique ability of bacteria to adapt to an adverse environment due to mutations and biofilm formation leads to the appearance of multifocal resistance to many antibiotics. Antimicrobial photodynamic therapy (APDT) with an appropriate photosensitizer (PS) of the second or third generation is a promising option for eradicating pathogenic microorganisms including antibiotic-resistant strains [1, 2]. However, neutral or anionic PSs are usually not able to inactivate well Gram-negative bacterial cells surrounded by the additional outer lipopolysaccharide membrane [1]. The latter is not porous such as cytoplasmic membranes of Gram-positive or fungi pathogens, which induces significant complications for these PSs to penetrate inside a cell to occupy a location where ROS could be able to execute fatal damage.



Here, we compare antimicrobial activity of a novel monocationic chlorin PS (see comp. 1) with that for chlorin  $e_6$  trisodium salt (comp. 2) towards antibiotic resistant nosocomial Gram (+) and Gram (-) negative bacteria, viz. *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter cloacae* and *Acinetobacter baumannii* both in a planktonic and biofilm state. Our results do indicate that comp. 1 provides total photoinactivation of pathogens with the red light dose of 40 or 80 J/cm<sup>2</sup>, whereas comp. 1 reduces the CFU number of Gram(-) strains by one-two orders of magnitude. The detailed analysis of these studies as well as dark toxicity of PSs is given in the report.

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

## References

- [1] Kustov A.V., Berezin D.B., Strelnikov A.I., Lapochkina N.P. Antitumor and antimicrobial photodynamic therapy: mechanisms, targets, clinical laboratory research. A practical guide. A.K. Gagaa ed., Moscow, Largo, 2020, 108 p. (in Russian).
- [2] Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. *Dyes Pigm.*, 2020, 173, 107948.

## ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОНЬЮГАТА ХЛОРИНА $E_6$ С АКТИВНЫМ ФРАГМЕНТОМ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «ПРОСПИДИН»

Кустова Т.В., Печникова Н.Л., Березин Д.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

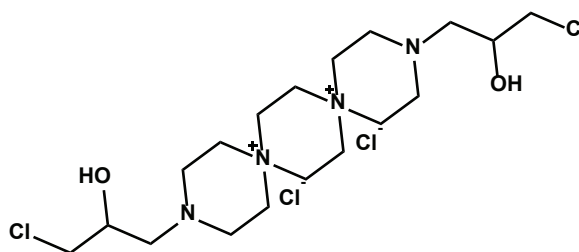
E-mail: melenchuktv@mail.ru.

Повышение эффективности борьбы с социально-значимыми заболеваниями, такими как рак и резистентные к антибиотикам микробные суперинфекции, является одним из важнейших приоритетов Национального проекта «Здравоохранение». Малоинвазивным и действенным методом лечения обеих патологий является фотодинамическая терапия (ФДТ), которая может быть успешно использована либо как альтернатива, либо как эффективное дополнение к традиционному хирургическому вмешательству, химио- или антибиотикотерапии, поскольку, одновременно с локальной элиминацией патологического процесса, позволяет проводить флуоресцентную диагностику и вызывать ощутимый иммунный ответ организма, активирующий макрофаги и дендритные клетки.

С целью увеличения растворимости фотосенсибилизатора, снижения тенденции к гидрофобной агрегации, повышения сродства к внешней мембране грамотрицательных патогенов и усиления индукции апоптоза у опухолевых клеток, настоящая работа направлена на разработку биоконъюгата для ФДТ на основе хлорина  $e_6$  и производного проспидия хлорида, содержащего ключевой фрагмент противоопухолевого препарата «Проспидин».



Лабораторная микроволновая система Discover



Лекарственный препарат «Проспидин»

К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию микроволнового излучения (МВИ) в различных отраслях промышленности, в науке, технике, медицине и быту. Нами была перенесена методика жидкофазного взаимодействия метилфеофорбида *a* и проспидия хлорида, используя микроволновую инициализацию в твердой фазе с использованием лабораторной системы фокусированного микроволнового излучения «Discover». Подобраны условия синтеза и очистки целевого продукта.

Идентификация продуктов взаимодействия была проведена комплексом современных физико-химических методов исследования с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671). Дополнительно был использован метод рентгеноспектрального микроанализа (совмещенный с СЭМ) для полуколичественной оценки концентрации химических элементов в исследуемых образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №21-13-00398).



# ЦИКЛИЧЕСКИЕ И НЕЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУАНАЗОЛА С 4,5-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОНИТРИЛАМИ

**Кустова Т.В., Знойко С.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153012 Россия,  
г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.*

*E-mail: kustov@isuct.ru.*

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на синтез макроциклических систем с фрагментами-фармакофорами. Разработанные к настоящему времени методы синтеза позволяют получать макромолекулы с различным строением внутренней координационной полости; включать в состав макросистемы гетероциклические фрагменты, которые входят в состав многих природных биологически активных и синтетических лекарственных веществ, таких как гуаназол [1].

Нами подобраны условия синтеза гуаназола с 4,5-замещенными фталонитрилами, содержащими карбоксигруппы. Выбор таких структурных блоков обусловлен тем, что гуаназол и его производные – это один из наиболее перспективных объектов для химической модификации, и, что особенно важно, эти соединения используются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов. А введение карбоксильных групп придает растворимость в воде [2], проявляет каталитическую активность [3], демонстрирует интересные фотофизические и фотохимические свойства [1, 4]. Сочетая ценные свойства прекурсоров, можно создать функциональные материалы с практически полезными свойствами.

Идентификация продуктов взаимодействия была проведена комплексом современных физико-химических методов исследования с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2020-0008.*

## Литература

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства / М.Д. Машковский, 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, **2012**. 1216 с.
- [2] *Sakar Mübarak Abdalrazaq, Beyza Cabir, Selçuk Gümüş and Mehmet Salih Ağırtaş.* // Heterocycl. Commun. 2016. V. 22(5). P. 275–280.
- [3] *Vashurin A.S., Maizlish V.E., Pukhovskaya S., Voronina A., Kuzmin I., Futerman N., Golubchikov O, Koifman O.I.* // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. **2014**. V. 18. P. 1–9.
- [4] *Mahmiani Y., Sevim A.M., Gul A.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2016**. V. 321 P. 24–32.

# PARAMAGNETIC METAL PORPHYRINS. THE EFFECT OF THE ORGANIC ENVIRONMENT IN THE MAGNETOCALORIC BEHAVIOR

**Lomova T., Korolev V., Ramazanova A.**

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

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

Lanthanide porphyrin/phthalocyanine complexes ( $H_2Ps/H_2Pcs$ ) act as single-molecule magnets (SMMs) below the magnetic phase transition temperature [1]. The design of SMMs with a high relaxation barrier and blocking temperature is possible with the deep understanding of the relationships between magnetic properties and the molecular structure. A magnetocaloric effect (MCE) i.e. the change of the temperature of magnetic material with the change in an external magnetic field is one of those properties. Three parameters are used for increasing the relaxation barrier – the high spin of the carrier ion, splitting in zero ligand field, and exchange between the spin carrier and the ligand electronic system. The incorporation of paramagnetic metal ions into complexes with electronically excess or radical ligands is one of the most effective ways to create a strong magnetic exchange that maintains the slow dynamics of magnetization at elevated temperatures and disables fast paths of quantum relaxation. The study of MPs/MPcs at temperatures higher than Curie one, up to room temperature, where they pass from ferromagnets to paramagnets, is in great interest. Such researches are associated with obtaining information on ways to improve the spin state of a molecule due to ferromagnetic exchange interactions of the central metal ion with paramagnetic ligands by changing the chemical structure of the latter.

The derivatives of  $Tb^{3+}$  as the highly anisotropic lanthanide ion were chosen in the present work. We represent here the magnetocaloric effect (MCE), the heat, and the change of the enthalpy/entropy during the magnetization over the temperature range of 278–328 K and in magnetic fields from zero to 1 T by the direct microcalorimetric method. The heat capacity in the solid complexes in the temperature range 223–393 K in zero magnetic fields was determined using DSC. The temperature and field dependences of the magnetization thermodynamic parameters and the heat capacity were used for the estimation of contributions in MCE values.

Using the comparative analysis of the temperature dependences of heat capacity and magnetization thermodynamic parameters for Tb complexes studied and for described complexes of other lanthanides, the contributions in MCE was revealed. It was shown that positive contribution is represented by the increase in ligand-field splitting, by a high spin state of a central lanthanide ion in a porphyrin/phthalocyanine complex, and by ferromagnetic exchange interactions between a spin carrier and a variable aromatic macrocyclic system. Negative contribution is obtained from increasing of a mass and a specific heat capacity, spin carrier interactions with nuclear spins (increasing of macrocycle bonding), and antiferromagnetic exchange interactions between a spin carrier and an aromatic system of a macrocycle. The formation of positive or negative contribution in a MCE value from exchange interactions is only determined by the properties of a lanthanide  $4f$  shell while its magnitude depends from both the structure of a tetrapyrrole ligand and the electronic nature of substituents in it.

*This work was performed within the State task for 2022–2024, 122040500043-7 and 122040500044-4.*

## References

- [1] Zhang P., Guo Y.-N., Tang J. Recent advances in dysprosium-based single molecule magnets: Structural overview and synthetic strategies. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1728.

# ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ «СЛОИСТЫЙ СИЛИКАТ МАГНИЯ – ДИМЕРНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ХЛОРИНА E<sub>6</sub>»

Лоухина И.В.<sup>1</sup>, Старцева О.М.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>1</sup>

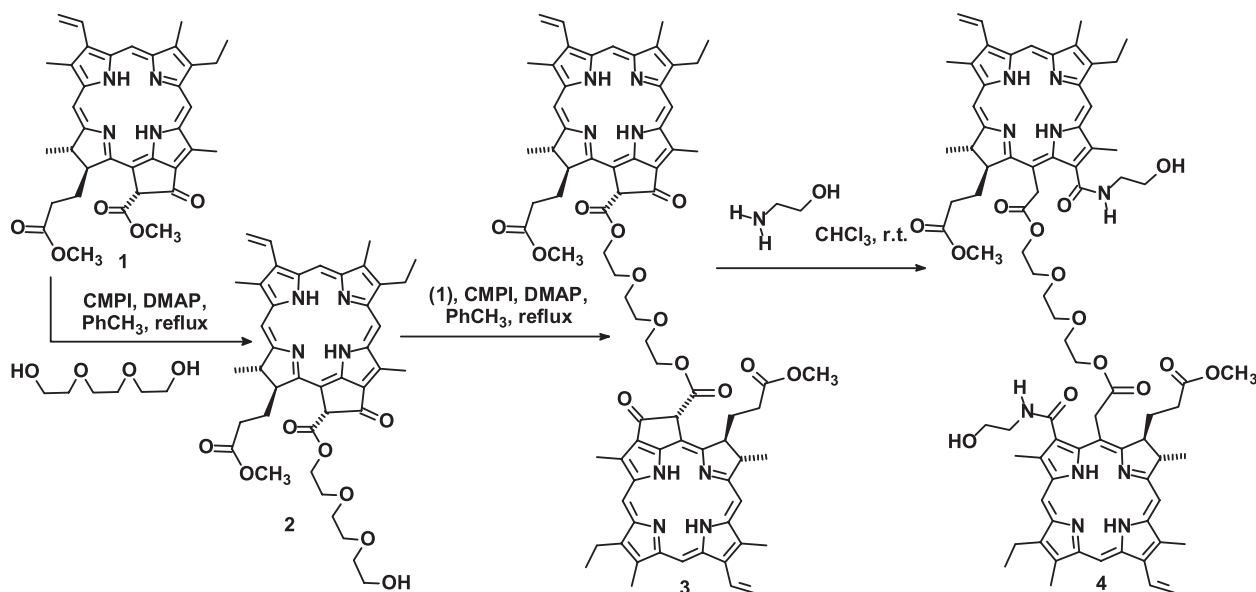
<sup>1</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар, Россия.

E-mail: loukhina@yandex.ru.

Разработка систем искусственного фотосинтеза ведется с начала 80 годов XX века. Гибридные материалы «слоистый силикат – димерное производное хлорина e<sub>6</sub>» привлекательны с точки зрения разработки систем искусственного фотосинтеза, т. к. молекулы димерных производных хлорина e<sub>6</sub> способны имитировать упорядоченное расположение молекул хлорофилла в клетках растений, а слоистая силикатная матрица – поведение молекул белка.

В данной работе получен силикат магния, модифицированный димерным производным хлорина e<sub>6</sub>. Димер синтезировали исходя из метилфеофорбида **1**, при переходе от форбин-форбинового димера **3** к хлорин-хлориновому димеру **4**. При размыкании экзоцикла был использован этаноламин для увеличения количества полярных групп. В золь силиката магния (состава гекторита) при перемешивании вносили **4** в виде раствора в этиловом спирте в количестве 0.7 мкмоль и 1.4 мкмоль (на 1 г силиката магния). Синтез проводили в течение 24 ч.



Согласно данным, полученным комплексом физико-химических методов исследования, индивидуальные молекулы димерного производного хлорина e<sub>6</sub> располагаются на поверхности силикатных частиц. В молекулах **4** часть внутрициклических атомов азота протонирована в результате взаимодействия с протонодонорными группами силиката магния. Значительная часть молекул **4** не участвует в ассоциации или во внутримолекулярном взаимодействии макроциклов, что подтверждается интенсивной люминесценцией полученных гибридных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. темы НИР 122040100040-0. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРОФИЛЛА А С ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

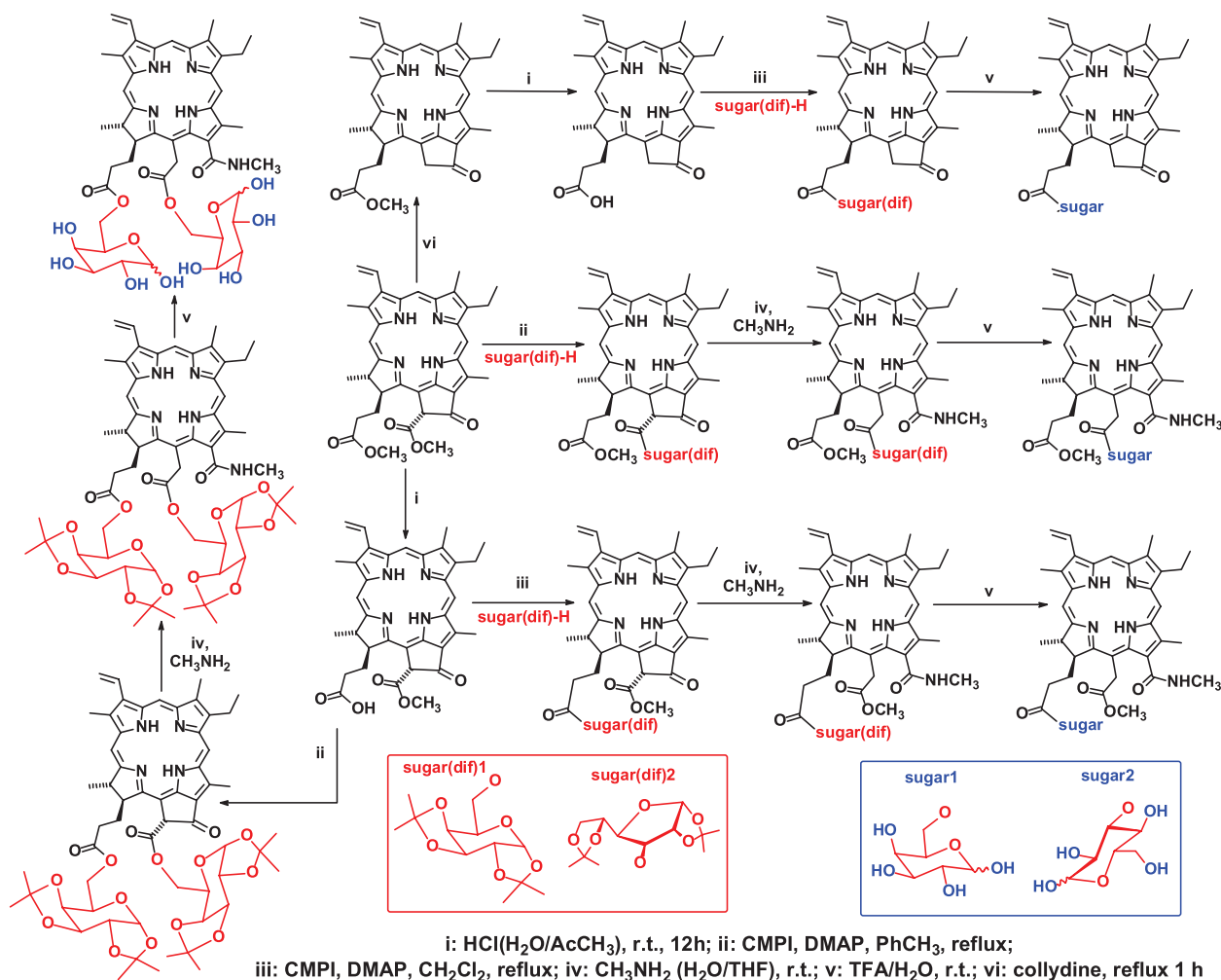
Мальшакова М.В.<sup>1</sup>, Расова Е.Е.<sup>2</sup>, Велегжанинов И.О.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

E-mail: belykh-dv@mail.ru.

В настоящей работе исходя из метилфеорбида а синтезирован ряд производных хлорофилла а, содержащих фрагменты галактозы и глюкозы. Все синтезированные конъюгаты обладают хорошим соотношением темновой и фотоиндуцированной токсичности ( $IC_{50(темн.)}/IC_{50(фото)}$ ) (JPP 2021 25 137-144; Изв. АН. Сер. Хим., 2022, №3 531-537).



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. темы НИР 1021062211116-4-1.4.1. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 15-КАРБОКСИ-13-АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА E<sub>6</sub> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДИДА 2-ХЛОР-1-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

Мальшакова М.В., Белых Д.В.

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

E-mail: belykh-dv@mail.ru.

Показана возможность внутримолекулярной циклизации с участием карбоксильной группы в положении 15 хлоринового макроцикла с первичной либо вторичной амидной группой в положении 13 путем образования имидной связи при действии йодида 2-хлор-1-метилпиридиния (СМПИ), которая может быть использована для формирования семичленного экзоцикла. С использованием представленной реакции синтезирован ряд циклоимидных производных хлорофилла *a*. Предложенный синтетический путь может быть осуществлен при наличии в заместителе при амидном атоме азота гидроксильной, диметиламинометильной и винильной группы, что открывает возможности для дальнейшей химической модификации полученных производных.

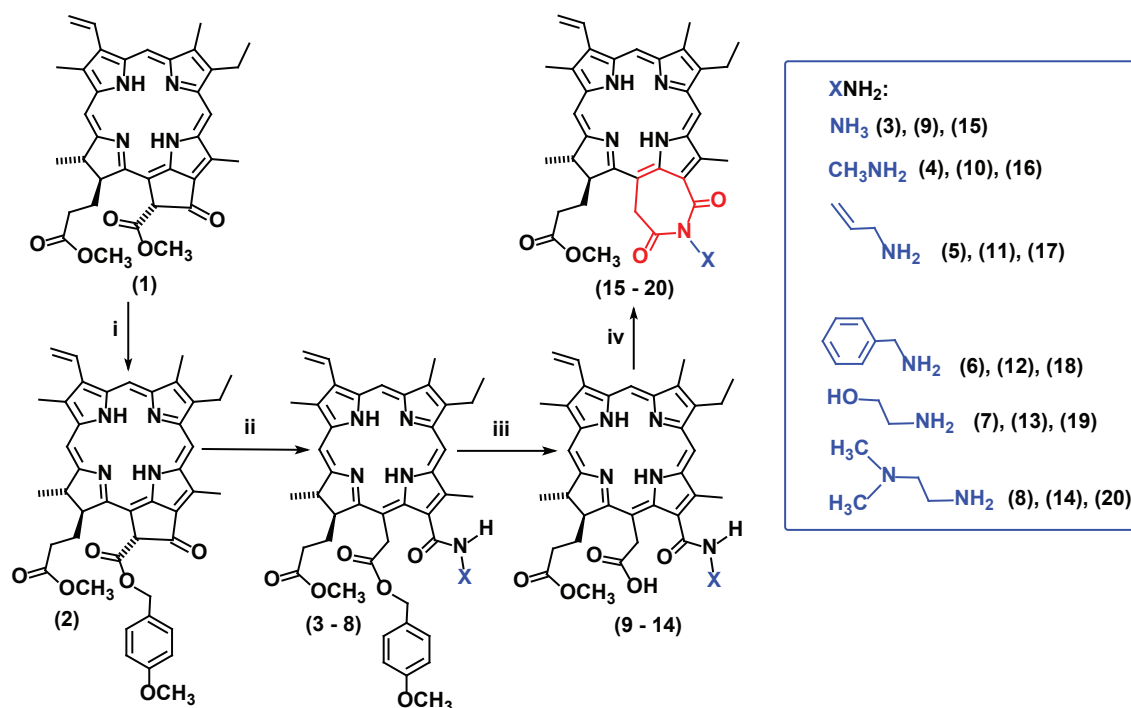


Схема 1. i: СМПИ, DMAP, 4-метоксибензиловый спирт, толуол, кипячение, 3 ч; ii: RNH<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, ~-22 °С, 1-5 ч; iii: TFA, ~0 °С, аргон, 1 ч; iv: СМПИ, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, кипячение, 2 ч.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № гос. рег. темы НИР 1021062211116-4-1.4.1. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС ПОРФИРИНА – ДИНИТРИЛ АЗОБИСИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ» В РАСТВОРЕ

**Медведева А.С., Матис М.Е., Агеева Т.А.**

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

*E-mail: alinmedv67@gmail.com, mega2010@mail.ru.*

Управление процессом полимеризации с целью получения полимеров с заданными молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением сохраняет актуальность на протяжении многих лет. Многочисленные исследования показывают, что осуществление полимеризации виниловых мономеров в контролируемом режиме возможно при использовании различных добавок, например, иницирующих систем состава «металлопорфирин – пероксид бензоила». Задачей настоящей работы было изучить особенности образования подобных систем с участием динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), поскольку этот вопрос мало освещен в литературе.

Спектрофотометрическим методом были изучены особенности взаимодействия порфиринов цинка и кобальта с ДАК в хлороформе. Установлено, что при значительном избытке инициатора и повышенной температуре возможно образование соответствующих изопорфиринов. При этом происходит характерное уменьшение полос поглощения в видимой области спектра и рост полос поглощения в ближней ИК-области.

В работе [1] показано, что образование изопорфирина при полимеризации метилметакрилата в присутствии металлопорфиринов в сочетании с пероксидом бензоила является неотъемлемым условием для эффективного протекания процесса. Таким образом, система «металлопорфирин – ДАК» так же может быть использована в качестве иницирующей.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671)*

## Литература

- [1] *Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I.* Formation of Initiating Systems on the Basis of Cobalt Porphyrins and Benzoyl Peroxide in Chloroform and Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles*. **2011**. V. 4(1). P. 22–25.



# СИНТЕЗ КОВАЛЕНТНЫХ КОНЪЮГАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ФТАЛОЦИАНИНОВ $A_4$ И $A_3B$ В ТИПА

**Моисеева Е.О.<sup>1</sup>, Хан Ш.У.<sup>2</sup>, Косов А.Д.<sup>1</sup>, Трашин С.А.<sup>2</sup>, Дубинина Т.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

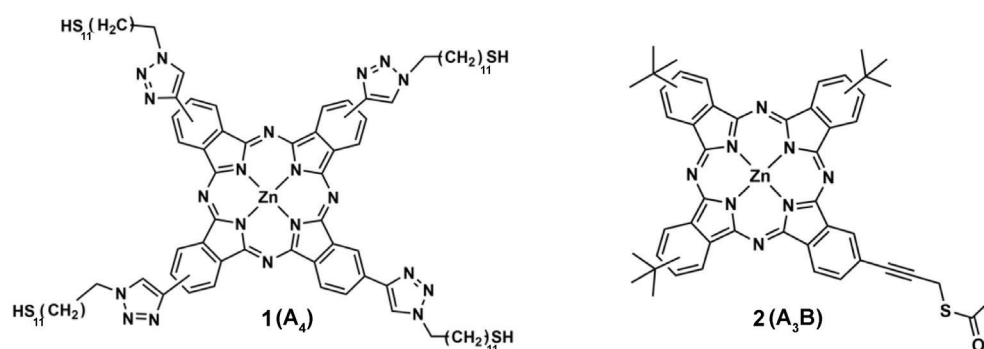
E-mail: ekaterinamoiseevarf@yandex.ru.

<sup>2</sup>Антверпенский университет, Антверпен, Бельгия.

Разработка новых фотосенсибилизаторов (ФС), обладающих высокой эффективностью и улучшенными фармакокинетическими свойствами, играет важную роль для решения основных проблем, ограничивающих широкое распространения фотодинамической терапии для лечения онкологических заболеваний.

Перспективным приемом направленной доставки фотосенсибилизаторов в раковые клетки является конъюгация ФС с инертными носителями, в частности, с наночастицами благородных металлов (Au, Ag, Pt) [1]. Составные компоненты систем конъюгатов могут не только увеличивать селективность доставки ФС, но также дополнительно способны улучшать растворимость в физиологических средах и предотвращать агрегирование гидрофобных ФС.

В данной работе осуществлен синтез симметрично замещённого тетраakis-(1-додecil-12-тио-1,2,3-триазол)-фталоцианината цинка (**1**) и низкосимметричного три-*трет*-бутил-моно-(3-тиоацеилпроп-1-ин-1-ил)-фталоцианината цинка (**2**) из 4-йодфталонитрила. Симметричный фталоцианин  $A_4$  получен по реакции азид-алкинового циклоприсоединения с бифункциональным линкером, содержащим SH и  $N_3$  группы с противоположных концов. Фталоцианин  $A_3B$  получен по реакции смешанной циклизации 4-*трет*-бутил- и 4-(3-тиоацеилпроп-1-ин-1-ил)-замещённого фталонитрила.



**Рисунок 1.** Структурные формулы симметричного (**1**) и низкосимметричного (**2**) фталоцианинов цинка.

Для комплексов **1** и **2** определены квантовые выходы синглетного кислорода методом «химической ловушки» в диметилформамиде, а также получены конъюгаты с наночастицами золота  $ZnPc(A_4)$ -AuNPs и  $ZnPc(A_3B)$ -AuNPs соответственно. Показано, что симметричный фталоцианин теряет способность к генерации синглетного кислорода после конъюгации с наночастицами, при этом фотодинамическая активность при облучении лазером (650 нм) конъюгата на основе низкосимметричного фталоцианина снижается незначительно относительно свободного  $A_3B$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадание № 121021000105-7.

## Литература

- [1] Ng D.K. Phthalocyanine-based photosensitizers: more efficient photodynamic therapy. *Future Medicinal Chemistry*. 2014. 6 (18), с. 1991–1993.

# СИНТЕЗ НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ГАДОЛИНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

**Монич С.В.<sup>1,2</sup>, Бунин Д.А.<sup>2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Жданов А.П.<sup>3</sup>,  
Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия.

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

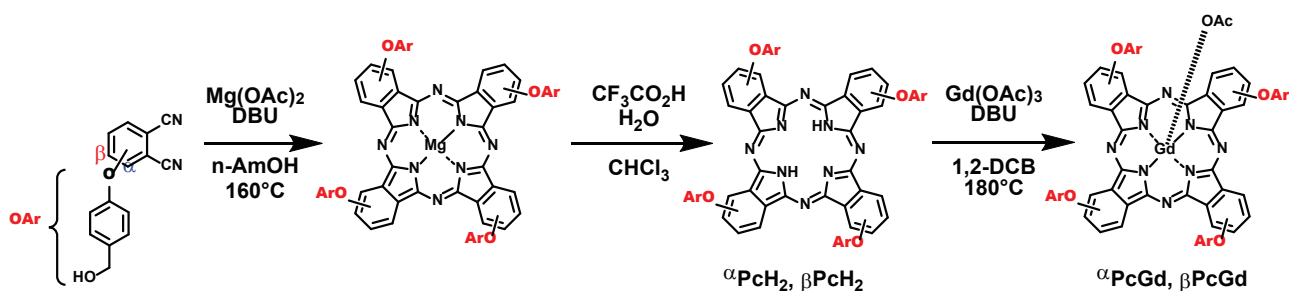
<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр., 31.

E-mail: monich.msv@gmail.com.

Комплексы гадолиния(III) с органическими лигандами применяются в клинической практике в качестве препаратов-контрастов для МРТ. Интересным представляется сочетать в одной молекуле фрагмент, ответственный за МРТ-диагностику и фрагмент, играющий роль терапевтического агента. Для этой цели удобны фталоцианины, способные координировать катион гадолиния(III), и к тому же они могут быть относительно легко функционализированы заместителями, несущими реакционноспособные группы, способные к конъюгации с терапевтическими агентами (COOH, SH, OH-группы).

В настоящей работе были получены периферийно- и периферийно-замещенные гидроксиметил-фенокси-фталоцианины **4 $\alpha$ PcH<sub>2</sub>** и **4 $\beta$ PcH<sub>2</sub>** (Рис. 1), способные к конъюгации с биологически-активными молекулами. Для этого была проведена темплатная конденсация соответствующих гидроксиметил-фенокси-замещенных фталонитрилов на катионе магния в присутствии DBU с последующим деметаллированием магниевых комплексов для получения свободных фталоцианинов.

Взаимодействием этих лигандов с ацетатом гадолиния в кипящем *орто*-дихлорбензоле были получены фталоцианины **4 $\alpha$ PcGd(OAc)** и **4 $\beta$ PcGd(OAc)** (Рис. 1), охарактеризованные при помощи ЭСП, MALDI TOF MS и элементного анализа.



**Рис. 1.** Синтез периферийно- и непериферийно-замещенных тетра-парагидроксиметилфенокси-фталоцианинов и их комплексов с гадолинием(III)

Полученные комплексы, будучи конъюгированными с терапевтическими агентами могут найти применение в качестве препаратов для МРТ-тераностики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10292.

# КАМФОР-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГЕКСААЗСУБФТАЛОЦИАНИН БОРА(III)

**Никитин И.А., Скворцов И.А., Стужин П.А.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Ивановская обл., 153000.

E-mail: [ivan.nickitin-15@yandex.ru](mailto:ivan.nickitin-15@yandex.ru).

Субфталоцианины (sPc) – это куполообразные макрогетероциклы, в которых три изоиндольных фрагмента выстроены вокруг атома бора, связанного через аксиальную связь с каким-либо лигандом [1]. На основе субфталоцианинов были получены новые флуорофоры содержащие разные аксиальные заместители [2]. Для данных красителей наблюдалась переключаемая флуоресценция в зависимости от pH среды. Данное исследование показало перспективы изучения sPc в качестве флуоресцентных биомаркеров. Применение sPc определяется их уникальными оптическими свойствами и отсутствием агрегации в растворах. Расширение областей применения требует настройки физико-химических свойств молекул, что достигается за счёт изменения структуры макроциклов.

В нашей научной лаборатории недавно были эффективно разделены и изучены региоизомеры три-*трет*-бутил-замещенного субафтаलोцианина [3].

Целью настоящей работы было изучение строения и свойств камфораннелированных порфиразиноидов. Так, нами путем циклотримеризации был получен новый камфора замещенный порфиразиноид бора (III) (Схема 1). Произведены попытки его аксиальной модификации.

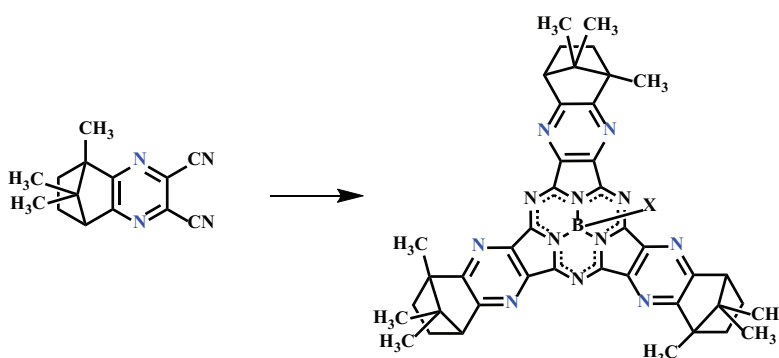


Схема 1. Синтез камфора замещенного трипиразиносубпорфиразина бора (III)

Строение полученных макроциклов было доказано с помощью спектральных методов УФ-видимая, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрии MALDI-TOF. Более детальный анализ характеристик соединений будет представлен в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-26004.

## Литература

- [1] Claessens C.G., Gonzalez-Rodriguez D., Torres T. J. Chem. Rev. **2014**. V. 4. P. 2192–2277.
- [2] Skvortsov I.A., Zimcik P., Stuzhin P.A., Novakova V.J. Dalton Trans. **2020**. V. 49. P. 11090–11098.
- [3] Pantelev A.S., Skvortsov I.A., Koifman O.I., Stuzhin P.A. J. Porphyrins and Phthalocyanines. **2021**. V. 25. P. 282–288.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ КОМПЛЕКСОВ «ПОРФИРИН — ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ»

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

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

*E-mail: betagroove@yandex.ru.*

Порфирины применяются в самых различных областях науки — например, в медицине, в каталитических процессах и в электронике. Дальнейшие исследования их свойств в этих областях требуют рассмотрения возможности перевода некоторых порфиринов в водную фазу. Такой перевод возможен с помощью ионных жидкостей. Перед проведением экспериментальных исследований имеет смысл применить расчётные методы для предварительной оценки взаимодействия между порфиринами и ионными жидкостями.

Задачей данной работы является квантово-химический расчет параметров систем «порфирин – ионная жидкость».

В качестве объектов исследования выбраны порфирины тетрафенилпорфин, тетрааминофенилпорфин, а также катионы ионных жидкостей 1-этил-3-метилимидазолия и 1-додекил-3-метилимидазолия. Расчёт 8 комплексов, различающихся сочетанием «порфирин — ионная жидкость» и положением катиона ионной жидкости относительно порфирина, проводился в газовой фазе с помощью программы Gaussian 09W.

С помощью квантово-химических расчётов получены значения энергий отдельных молекул, энергий комплексов, энергий взаимодействия между молекулами в комплексах и дипольных моментов отдельных молекул и комплексов. Полученные данные показали наиболее вероятные варианты расположения катионов ионных жидкостей относительно порфиринов. Отмечено действие катионов ионной жидкости на общий дипольный момент комплексов, замечено искажение плоскостей порфиринов при взаимодействии с катионами ионных жидкостей.

Таким образом, теоретические исследования комплексов порфиринов с ионными жидкостями позволяют оценивать и прогнозировать свойства этих комплексов ещё до постановки экспериментов, что поможет в поиске новых функциональных материалов.

*Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (грант № 22-23-01076).*

# COORDINATION REACTION OF PORPHYRINS WITH P4VP IN NANOSTRUCTURED MONOLAYERS AT THE AIR-WATER INTERFACE

Petrova M.V.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Yanusova L.G.<sup>3</sup>, Astaf'ev S.B.<sup>3</sup>, Ageeva T.A.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>1,4</sup>

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

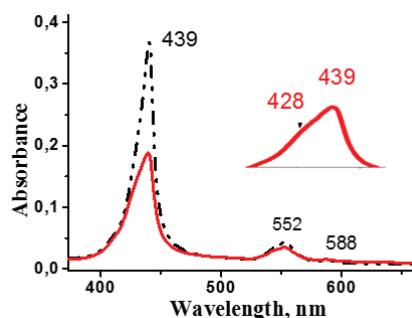
<sup>2</sup> Federal Research Center "Computer Science and Control" of RAS, Moscow

<sup>3</sup> FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Russia

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

E-mails: petmaria04@yandex.ru; maiorova.larissa@gmail.com

Functional polymers with side substituents are able to enter into coordination interactions with metalloporphyrins [1]. Previously, the process of coordination immobilization of zinc meso-tetraphenylporphyrinate (ZnTPP) with poly-4-vinylpyridine (P4VP) was studied in solutions. The purpose of this work was to study the possibility of carrying out this reaction in nanostructured layers at the air-water interface.



**Fig. 1.** UV-Vis spectra of LS films formed from ZnTPP (dash dot line) and porphyrin polymer (P4VP-ZnTPP, solid line) layers

The layers were formed by successively applying (exp1) ZnTPP and P4VP (exp2) porphyrin polymer P4VP-ZnTPP solutions in chloroform to the water surface and subsequent compression at a rate  $v=3.2 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ . Characteristics of their structure and properties were analyzed within the framework of the model of a nanostructured M-monolayer using the author's method of quantitative analysis of compression isotherms modified to solve specific tasks [2].

Thin films on quartz (UV-Vis spectra are shown in Fig. 1) were obtained by the Langmuir-Schafer (LS) method in exp1. The solid line shows the spectrum of P4VP+ZnTPP film and the dash dot line – the spectrum of the film obtained by transferring a nanostructured layer of the individual compound (ZnTPP) from the water surface onto quartz. In both spectra, the most intense absorption band is the Soret band. Its position in the spectrum of P4VP+ZnTPP film is the same as in the spectrum of the LS film of ZnTPP (439 nm), which indicates the presence of ZnTPP nanoaggregates in the film. However, in the first case this band is double. The second band (428 nm, solid line and inset, Fig. 1) corresponds to the presence of a porphyrin polymer (P4VP-ZnTPP) in the film, the state of the porphyrin in which is similar to its state in the solution of porphyrin polymer.

On the base of in situ grazing-incidence X-ray diffraction (GIXD) and X-ray reflectometry study of P4VP-ZnTPP layers at air-water interface formed from P4VP-ZnTPP (exp2) solution, molecular packing in the layers was proposed. Experiments were done in the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France (ID10 beamline, project SC-4819).

The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175, layers and films formation and study, UV-Vis spectra and GIXD data analysis), ISUCT and by FSRC «Crystallography and Photonics» RAS (in the part of wavelet patterns analysis of X-ray reflectometry data).

## References

- [1] Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrin polymers. Synthesis, properties, application. M.: Lenand, 2019, 304P.  
 [2] (a) Maiorova L.A. D.Sc. Diss. 2012; (b) Valkova L.A., et al. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2012, 61, 631–636; (c) Vu TT et al. Macroheterocycles 2016, 9, 73–79; (d) Maiorova L.A. et al. Langmuir 2018 34, 9322–9329.

# АНАЛИЗ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА В РАСТВОРАХ

**Пиголкина Н.А.<sup>1</sup>, Усольцев С.Д.<sup>1\*</sup>, Акопова О.Б.<sup>1</sup>, Жарникова Н.В.<sup>2</sup>, Смирнова А.И.<sup>2</sup>,  
Усольцева Н.В.<sup>2</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>**

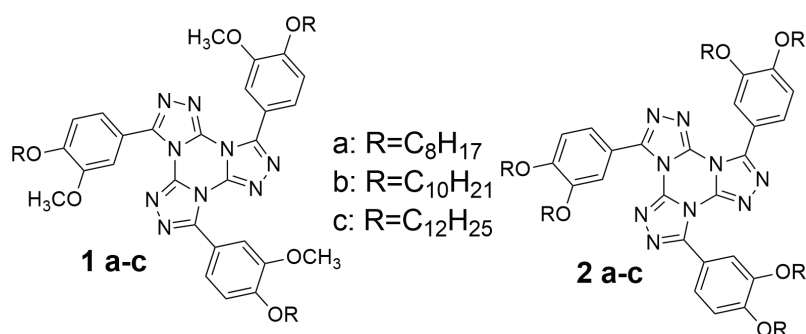
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия.

E-mail: sergeyusoltsev@yahoo.com.

Тристриазолотриазины (ТТТ) – дискотические звездообразные мезогены, обладающие структурой электрон-дефицитного гетероцикла с тремя симметричными заместителями. Материалы на основе тристриазолотриазинов находят применение в устройствах микро- и наноэлектроники и обладают интересными фотофизическими характеристиками, такими как термически активируемая отложенная люминесценция.

Спектральные характеристики ТТТ, тем не менее, носят на настоящий момент разрозненный характер – в то время как минимальное систематическое исследование в этой области требует широкого охвата возможных параметров используемых растворителей, в подавляющем большинстве работ посвященных ТТТ, их спектры поглощения и люминесценции приводятся максимум в трех-четырех растворителях и описываются достаточно поверхностно. Таким образом, существует высокий интерес к фотофизическим характеристикам ТТТ, в частности как возможность контроля их упорядоченности в материалах или в виде индивидуальных растворных сенсоров.



Две группы по три соединения (мезогенные 1a, 1b, 1c и немезогенные 2a, 2b, 2c) были исследованы в широкой группе органических растворителей различной природы. Установлены зависимости относительных квантовых выходов люминесценции, положений максимумов поглощения и люминесценции и Стоксовых сдвигов от эмпирических параметров полярности растворителей Каталана, Камлета и Тафта в одно-, трех- и в четырехпараметрической (для модели Каталана) формах. Фотофизические характеристики соединений также проанализированы в модели реакционной полости Онсагера в различных формах. Прделанная работа показывает, как малые структурные вариации наблюдаемо влияют на сольватохромный отклик соединений, и в то же время является первым систематическим анализом сольватохромных характеристик соединений класса тристриазолотриазинов

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для Ивановского государственного университета).



# NANOSTRUCTURES OF 5,10,15,20-TETRA(3-PYRIDYL) PORPHYRIN IN LAYERS AT THE WATER-AIR INTERFACE AND IN THIN FILMS

**Pukharin K.S.<sup>1</sup>, Petrova M.V.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Lyubimtsev A.V.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>**

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

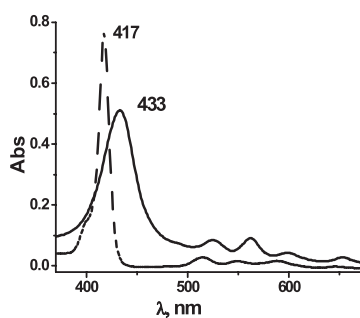
<sup>2</sup>Federal Research Center "Computer Science and Control" of RAS, Moscow.

<sup>3</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia.

E-mail: kirisch808@gmail.com.

Compounds based on tetrapyrrole macrocycles are successfully used, in particular, as catalysts, photocatalysts, photosensitizers for medicine and photovoltaics, and sensor materials in analytical systems. Within the framework of solving the problem of formation nanoarchitectures of bioactive compounds of the porphyrin type, the possibility to form nanostructures of 5,10,15,20-tetra(3-pyridyl)porphyrin (TPyP, precursor of bioactive bacteriochlorin) in layers at the air-water interface and in films on solid supports was studied.

Floating layers were formed on an NT-MDT trough (Zelenograd, Russia) from a solution of TPyP in dichloromethane ( $C_1 = 0.88 \cdot 10^{-4}$  M and  $C_2 = 1.23 \cdot 10^{-4}$  M) at initial degrees of surface coverage  $c_{\text{edge1}} = 51$  % and  $c_{\text{edge2}} = 50$  %. The structure of the layers was analyzed within the framework of the author's model of a nanostructured M-monolayer using the quantitative method of isotherm analysis, modified to solve specific problems [1].



**Figure 1.** UV-Vis spectra of the solution in dichloromethane ( $C = 1 \cdot 10^{-6}$  M, dash dot line) and LS film (solid line) formed from nanostructured layers of 5,10,15,20-tetra(3-pyridyl)-porphyrin

The first stable nanostructures at the water-air interface formed from 5,10,15,20-tetra(3-pyridyl)porphyrin have been obtained by controlled self-organization of the compound in floating layers. The conditions for the formation of nanostructured monomolecular layers are established. The main characteristics of the structure and properties of such layers are determined. In particular, at the initial degree of surface coverage  $c_{\text{edge1}} = 51$  %, the number of TPyP molecules in the M-nanoaggregate ( $n$ ) is 270–330; the diameter of the aggregate ( $D_{\text{aggr}}$ ) is 22–28 nm; the area per molecule in the aggregate ( $A_{\text{mol}}$ ) is 1.1 nm<sup>2</sup>; the range of existence of a stable monolayer by pressure is 0.1–0.5 mN/m; water content in the nanoaggregate at a vertical arrangement of the molecules in stacks ( $w_{\text{in-M}}$ ) is 25 %; the degree of surface coverage by aggregates at the beginning of a stable monolayer state ( $c_{\text{i-aggr}}$ ) is 83 %.

Langmuir-Schafer films on quartz were obtained from the formed 3D tetralayer nanostructures by the horizontal lift method. The positions of the main bands in the spectrum of the TPyP film (Fig. 1, solid line) are shifted bathochromically compared to the spectrum of the monomer solution (dash dot line in Fig. 1): Soret band by 16 nm and Q bands by 8–12 nm. This indicates strong intermolecular interactions in the formed 5,10,15,20-tetra(3-pyridyl)porphyrin nanostructures.

The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175), ISUCT.

## References

- [1] (a) Maiorova LA D.Sc. Diss. **2012**; (b) Vu TT et al. *Macroheterocycles* **2016**, 9, 73–79. (c) Valkova LA, et al. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **2012**, 61, 631–636; (d) Maiorova LA et al. *Langmuir* **2018**, 34, 9322–9329.

# A SIMPLE SYNTHETIC APPROACH TO SANDWICH PHTHALOCYANINATES OF RARE-EARTH ELEMENTS

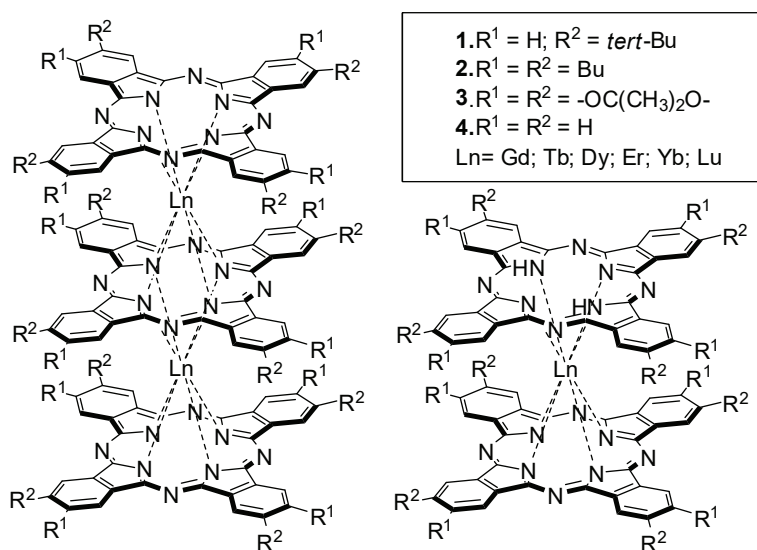
**Pushkarev V.E., Starikov A.S., Kazachenko V.P., Tolbin A.Yu.**

*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

*E-mail: pushkarev@ipac.ac.ru.*

Sandwich-type phthalocyanine complexes of rare-earth elements (REE) possess unique optical, electrochromic, magnetic, and nonlinear optical properties, which makes them extremely promising objects of study. The development of accessible methods for the synthesis of such compounds is the most important task of the tetrapyrrole compounds chemistry [1].

In this work, we have proposed an efficient method for the preparation of REE sandwich phthalocyaninates, which is an optimized version of the Ishikawa's approach, which consisted in heating monophthalocyaninate under reduced pressure [2]. It turned out that the formation of sandwich products from monophthalocyaninates is possible at atmospheric pressure in the temperature range of 300–430 °C. At the same time, the presence of alkyl substituents (compounds **1** and **2**) leads to the selective formation of triple-decker complexes with yields of 86–94 %, substituents in complexes **3** favor the formation of double-decker phthalocyaninates with yields of 60–82 %, and unsubstituted monophthalocyaninates **4** form mixtures of bis- and trisphthalocyaninates with yields of about 20 and 70 %, respectively.



The proposed approach significantly increases the potential for the technological implementation of sandwich-type phthalocyaninates in microelectronics, medicine, nonlinear optics and other fields, meeting such criteria of “green chemistry” as increased economy, energy efficiency, safety, exclusion of solvents and excipients, reduction in waste generation, simplification of analytical control in real time.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (Project № 21-73-20016).*

## References

- [1] Pushkarev V.E., Nemykin V.N., Tomilova L.G. // *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 319, 110–179.  
 [2] Ishikawa N., Okubo T., Kaizu Y. // *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3173–3181.

# СИНТЕЗ, ТЕМНОВАЯ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДНОГО ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX С ДВУМЯ ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

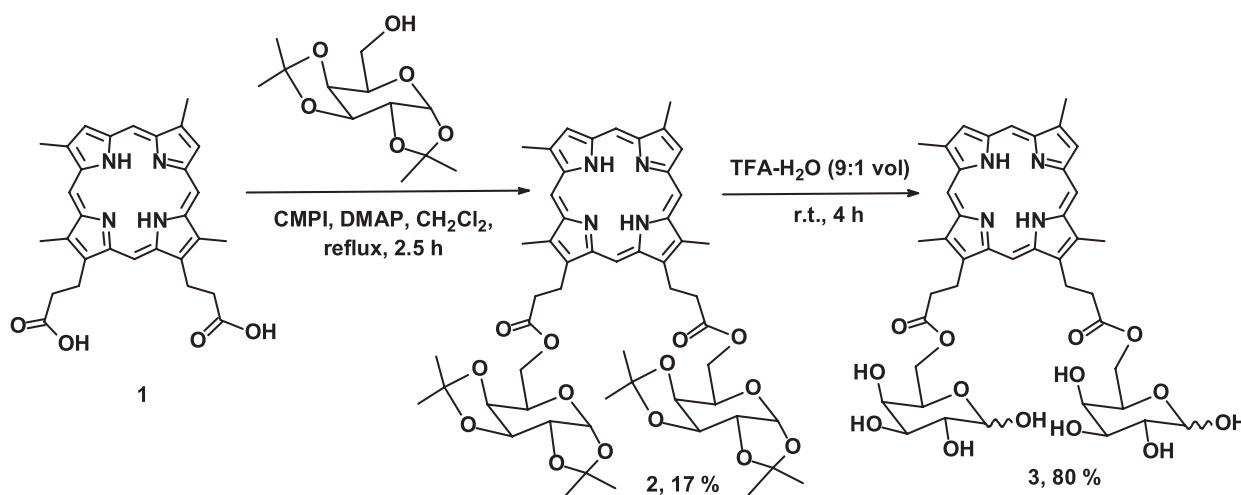
Рочева Т.К.<sup>1</sup>, Белых Е.С.<sup>2</sup>, Мальшакова М.В.<sup>1</sup>, Пылина Я.И.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия.

E-mail: tatyandrocheva@gmail.com.

Известно, что фрагменты галактозы на периферии макроцикла порфиринового фотосенсибилизатора (ФС) не только повышают гидрофильность соединения в целом, но и способствуют активному транспорту в раковую клетку за счет взаимодействия с соответствующими рецепторами. В связи с этим в настоящей работе был осуществлен синтез производного дейтеропорфирина IX с двумя фрагментами D-галактозы, соединенными с макроциклом сложноэфирной связью.



Внедрение фрагментов галактозы, осуществили путем этерификации обеих сложноэфирных групп дейтеропорфирина IX **1** диацетонгалактозой с использованием в качестве активирующего реагента 2-хлоро-1-метилпиридиний йодида (СМРІ, реагента Мукайма) с последующим снятием изопропилиденовой защиты углеводных фрагментов соединения **2** действием водной трифторуксусной кислоты с образованием целевого производного **3**. Исследование темновой цитотоксичности соединения **3** по отношению к клеткам *HeLa* позволяет заключить, что внедрение фрагментов галактозы снижает токсичность соединения по сравнению с исходным **1** ( $IC_{50(темн)}$  увеличивается с  $38.4 \pm 8.1$  мкМ для соединения **1** до  $80.0 \pm 5.7$  мкМ для соединения **3**). Фотоиндуцированное воздействие **1** и **3** проявляется, как и следовало ожидать, только при освещении белым светом (освещенность 850 лк), причем фототоксичность конъюгата с галактозой **3** заметно больше, чем не содержащего в молекуле фрагментов галактозы **1** ( $IC_{50(фото)}$  уменьшается с  $0.25 \pm 0.07$  мкМ для соединения **1** до  $0.08 \pm 0.01$  мкМ для соединения **3**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00398) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРГАЛЛОГЕНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

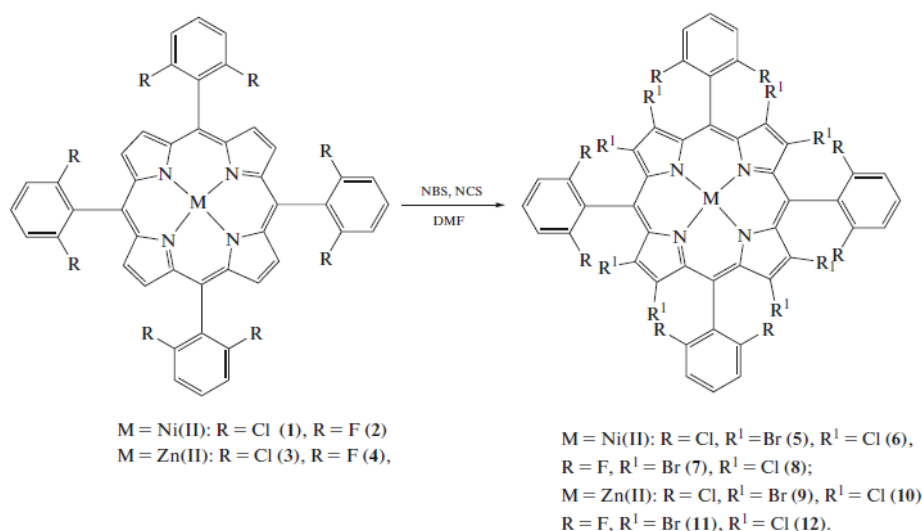
**Русанов А.И.<sup>1,2</sup>, Чижова Н.В.<sup>1</sup>, Дмитриева О.А.<sup>1</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>**

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

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

E-mail: rusanov.a.i@mail.ru.

Порфирины и их металлокомплексы могут быть использованы в качестве полупроводников, электронных переключателей, термохромных материалов, катализаторов и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Пергалогенированные металлопорфирины обладают повышенной n-проводимостью и представляют интерес при создании новых материалов, проявляющих нелинейно-оптические и каталитические свойства.



С целью получения пергалогенированных металлопорфиринов проведено исчерпывающее бромирование и хлорирование  $\beta$ -положений Ni(II) и Zn(II) мезо-тетра-(2,6-дихлорфенил)- и мезо-тетра-(2,6-дифторфенил)порфиринов N-бромсукцинимидом и N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде. При обработке Zn(II)- $\beta$ -октабром- и Zn(II)- $\beta$ -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфиринов трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфирины-лиганды. Синтезированные соединения 1-12 идентифицированы методами электронной абсорбционной, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом DFT рассчитаны структуры галоген-замещенных порфиринов и их комплексов с Zn(II). Введение атомов брома и хлора в пиррольные кольца орто-замещенных порфиринов и их металлокомплексов приводит к искажению плоской структуры молекул до седлообразной. Оценено влияние  $\beta$ -галогенирования на квантовые выходы флуоресценции синтезированных соединений. Квантовый выход  $\beta$ -хлорзамещенного порфирина снижается в ~7 раз по сравнению с исходным тетра-(2,6-дифторфенил)порфирином, а порфирирата цинка – в ~15 раз по сравнению с исходным комплексом. Полное тушение флуоресценции, вызванное влиянием тяжелых атомов брома в  $\beta$ -положениях макроцикла, наблюдается как для порфиринов, так и для их металлокомплексов.

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

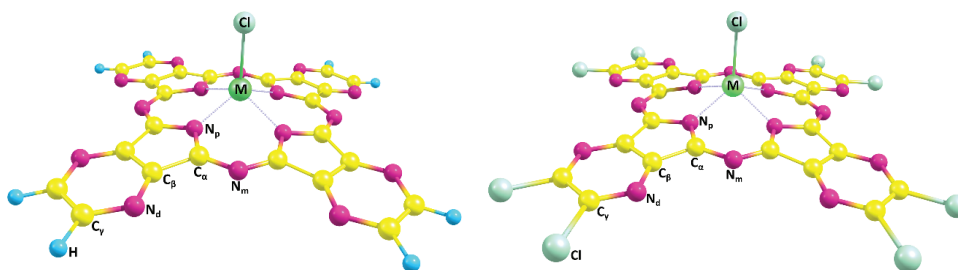
# МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ И ИХ ОКТАХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ С Al, Ga, In

**Рыжов И.В., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*E-mail: ryzhoff.ihor@yandex.ru.*

В данной работе было определено геометрическое строение и смоделированы спектры металлокомплексов тетрапиразинопорфиразинов (TPyzPA) и их октахлорзамещенных аналогов (TPyzPACl<sub>8</sub>) методами квантовой химии. Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности методом PBE0-D3 в комбинации с базисным набором def2-TZVP. Расчет электронных спектров поглощения произведен в рамках теории TDDFT. Количество рассчитанных возбужденных состояний для каждого соединения – 30.



**Рис. 1.** Оптимизированная структура исследуемых металлокомплексов

Исходя из полученных результатов расчетов, структура данных соединений имеет симметрию  $C_{4v}$  с искаженным макроциклом (искажение типа «dome»). Структурные параметры координационной полости существенно изменяются в зависимости от природы металла. Так, расстояние M-X между атомом металла и центром плоскости, образованной четырьмя атомами азота  $N_p$ , растет в ряду Al, Ga, In. На периферии же макроцикла геометрические параметры изменяются незначительно, причем это справедливо как при замене металла в координационной полости, так и при замещении периферийных атомов -H на атомы Cl, что говорит о жесткости структуры макроциклического остова.

Был проведен NBO-анализ распределения электронной плотности, в ходе которого установлено наличие сильных донорно-акцепторных взаимодействий типа  $LP(N) \rightarrow ns(M)$  и  $LP(N) \rightarrow pr(M)$ , где  $n$  — главное квантовое число валентного подуровня атома металла.

Анализ смоделированных электронных спектров поглощения (ЭСП) показывает, что переходы, отвечающие полосам поглощения в видимой области происходят между орбиталями, локализованными на атомах лиганда, тогда как замена металла в координационной полости вызывает лишь незначительное смещение Q-полосы. Также обращает на себя внимание тот факт, что в ближней УФ-области Соре спектры TPyzPA и TPyzPACl<sub>8</sub> значительно отличаются, что связано прежде всего с участием атомных орбиталей периферийных атомов Cl в электронных переходах, образующих возбужденное состояние, соответствующее длинам волн в диапазоне 350–370 нм.

В рассчитанных ИК-спектрах TPyzPA и TPyzPACl<sub>8</sub> также наблюдаются существенные различия, которые наиболее заметны в области  $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Причина этого заключается в участии тяжелых атомов -Cl в колебаниях, формирующих полосы средней и высокой интенсивности.

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

# ХЛОРИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНА: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Старкова М.О., Ковкова У.П., Стужин П.А.**

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

*E-mail: marusik-kukusik@mail.ru.*

В современной фотовольтаике одной из главных задач является создание эффективно работающей ячейки. Для ее создания необходимо подобрать оптимальную донорно-акцепторную пару. Новые стабильные акцепторы нефуллеренового типа могут помочь расширить этот выбор. Среди подобных соединений представляют интерес хлорированные субфталоцианины, благодаря высокому сродству к электрону (полупроводники n-типа)[1]. Также для увеличения акцепторных свойств можно использовать азазамещение в бензольных кольцах[2]. В нашей работе применялись оба подхода. При соконденсации 5,6-дихлорпиразин-2,3-дикарбонитрила и тетрахлорфталонитрила в присутствии хлорида бора в *p*-ксилоле мы получили серию субпорфиразинов, содержащих тетрахлорбензольные и дихлорпиразиновые фрагменты.

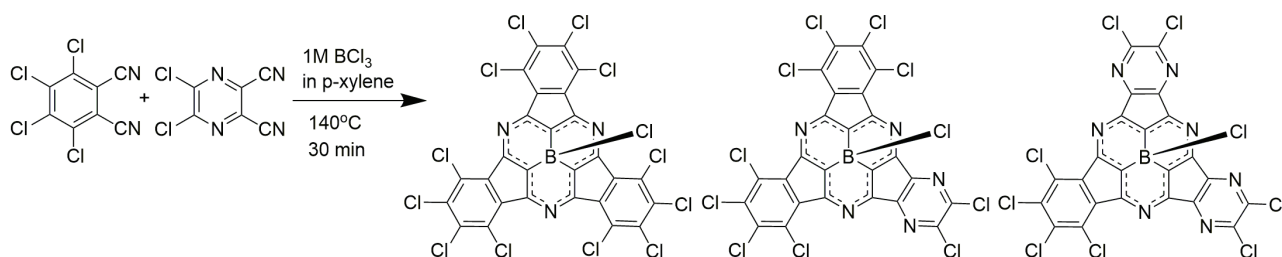


Схема 1

В докладе будут подробно обсуждены детали синтеза целевых макроциклов, а также представлены результаты по изучению их спектральных свойств (масс-спектры и электронные спектры поглощения).

## Литература

- [1] Sullivan P. Halogenated Boron Subphthalocyanines as Light Harvesting Electron Acceptors in Organic Photovoltaics / Sullivan P., Duraud A., Hancox Ian, Beaumont N., Mirri G., Tucker J.H.R., Hatton R.A., Shipman M., Jones T.S. // *Advanced Energy Materials* **2011**. Т. 1. № 3 С. 352–355.
- [2] Skvortsov I.A. Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination / Skvortsov I.A., Kovkova U.P., Zhabanov Y.A., Khodov I.A., Somov N. V., Pakhomov G.L., Stuzhin P.A. // *Dyes and Pigments* **2021**. – Т. 185. №PB. С. 108944.



# РАЗРАБОТКА КАТИОННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГОСПИТАЛЬНЫХ ИНФЕКЦИЙ

**Суворов Н.В.<sup>1</sup>, Медникова Е.А.<sup>1</sup>, Анисеев А.К.<sup>1</sup>, Соловьев Р.Н.<sup>1</sup>, Шопина Я.Г.<sup>1</sup>, Вайтман В.В.<sup>1</sup>, Васильев Ю.Л.<sup>2</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>**

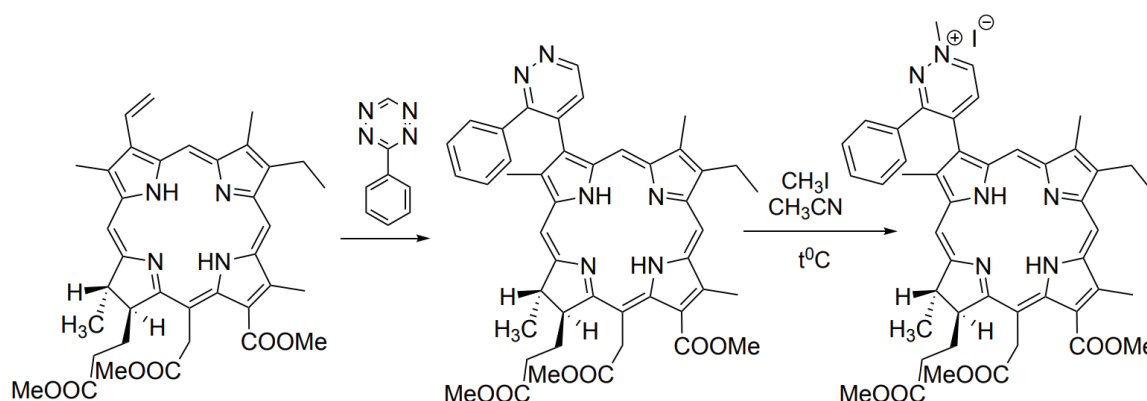
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Россия, Москва.

<sup>2</sup>Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Россия, Москва.

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

В настоящее время, с учетом высокой заболеваемостью COVID-19, остро стоит проблема возникновения госпитальной инфекции (ГПИ) у пациентов. По частоте возникновения ГПИ является третьей после хирургических раневых инфекций и инфекций мочевыделительной системы и характеризуется высокой летальностью. Одной из причин возникновения инфекций являются биопленки бактерий на поверхности вводимых эндотрахеальных трубок. Во всем мире стремительный рост лекарственно-устойчивых бактерий привел к крупной научно-исследовательской проблеме – поиску альтернативных способов лечения, к которым бактерии не смогут вырабатывать резистентность. Повсеместно применяемые последние полвека антибиотики теряют свою эффективность, и все чаще врачи выбирают комбинированные методы лечения инфекционных заболеваний. Одним из них является антимикробная ФДТ.

В рамках данной работы нами был получен катионный фотосенсибилизатор на основе природного хлорофилла А. В качестве исходного ФС был выбран триметилловый эфир хлорофилла а, в состав которого региоселективно введен пиридазиновый фрагмент в положение 3 хлороинового макроцикла с использованием click-реакции тетразин-алкенового циклоприсоединения, с последующей кватернизацией одного из атомов азота [1]. Показано, полученный ФС обладал улучшенными фотофизическими свойствами. Нами была разработана его мягкая лекарственная форма для местного применения.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0706-2020-0019).

## Литература

- [1] Suvorov N.V., Cheskov D.A., Mironov A.F., Grin M.A. Inverse electron demand Diels–Alder reaction as a novel method for functionalization of natural chlorins, *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 206–208.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ТИА-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ

**Сырбу С.А.<sup>1\*</sup>, Иванова Ю.Б.<sup>1</sup>, Плотникова А.О.<sup>2</sup>, Кузьмин И.А.<sup>2</sup>, Пуховская С.Г.<sup>2</sup>**

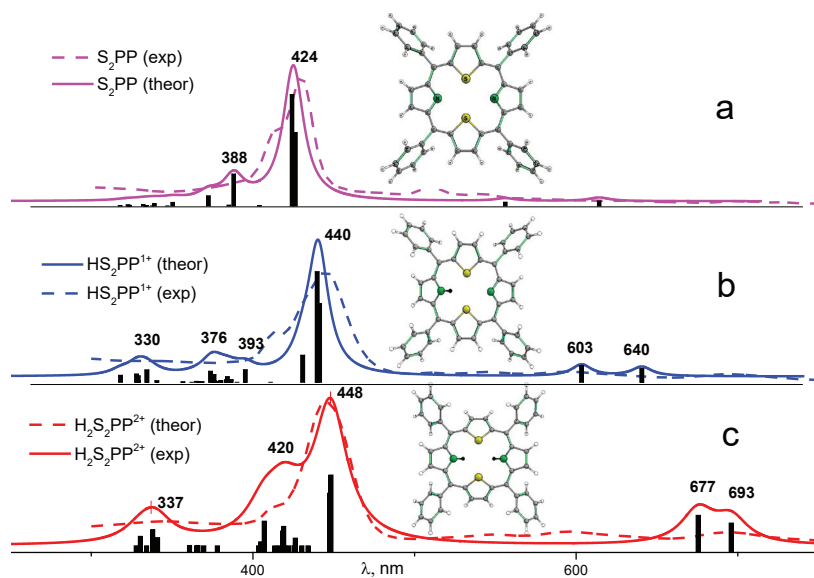
<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1,

\*E-mail:ssa@isc-ras.ru.

<sup>2</sup>Ивановский Государственный химико-технологический университет, Россия, 153000, Иваново, Шереметевский пр., 7.

Одним из наиболее перспективных направлений современной химии является создание сенсорных материалов, обладающих чувствительностью по отношению к газам, ионам или малым неорганическим молекулам. Кислотно-основные взаимодействия субстрата и макроциклического рецептора лежат в основе работы многих химических сенсоров. Представители класса тетрапиррольных соединений могут служить в качестве платформы – преобразователя первичного аналитического сигнала в оптический отклик сенсора. Они обладают хорошо регистрируемыми электронооптическими свойствами и достаточно интенсивной флуоресценцией, которая также может быть использована для этих целей.

В данной работе приводятся спектрофотометрические исследования кислотно-основных свойств 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиа – и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-дитиапорфиринов с различной архитектурой замещения по периферии макроцикла. Стабилизация ионных форм моно – и ди-гетерозамещённых производных порфириновых лигандов, а так же выявление особенностей их взаимодействия с анионами и молекулярными формами кислот в растворителях различной природы позволили оценить рецепторные свойства соединений. С целью изучения влияния гетерозамещения на структуру макроциклического фрагмента и спектральные свойства выполнены квантово-химические расчеты методом DFT на основе функционала B3LYP с базисным набором cc-PVTZ. Кроме того критические точки для оптимизированных структур были рассчитаны по программе QTAIM. Выявлено хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.



**Рис. 1.** Экспериментальные (пунктирные линии) и смоделированные (сплошные линии) УФ-видимые спектры:

(а) нейтральная, моно- (б) и ди- (с) протонированная формы 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-дитиапорфирина

тельных анион-селективных материалов на основе гетерозамещённых порфириноидов

телях различной природы позволили оценить рецепторные свойства соединений. С целью изучения влияния гетерозамещения на структуру макроциклического фрагмента и спектральные свойства выполнены квантово-химические расчеты методом DFT на основе функционала B3LYP с базисным набором cc-PVTZ. Кроме того критические точки для оптимизированных структур были рассчитаны по программе QTAIM. Выявлено хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

Полученные результаты могут служить теоретической основой для получения активных компонентов высокочувствительных

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ ФОРМ САПФИРИНА С СИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМОЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

Сырбу С.А.<sup>1\*</sup>, Иванова Ю.Б.<sup>1</sup>, Пуховская С.Г.<sup>2</sup>, Семейкин А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия.

\*E-mail:ssa@isc-ras.ru.

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

Сапфирины, более известные как “расширенные порфирины”, обладают большим потенциалом в области фотодинамической терапии, магнитно-резонансной томографии и в качестве фотосенсибилизаторов. Являясь хорошими донорами водородной связи за счет наличия большей внутрициклической полости, чем у порфиринов, сапфирины проявляют отличные связывающие свойства, что интересно с позиции молекулярного распознавания концентрации катионов в исследуемом образце. Кроме этого сапфирины, благодаря молекулярной многоцентровости, могут проявлять основные свойства, связывая анионы. В настоящей работе осуществлен синтез 2,3,7,13,16,17,22,23-октаметил-8,12-ди-*n*-бутилсапфирина ( $H_5Sap^{2+}Cl_2$ ) и методом спектрофотометрического титрования в системе 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) –  $CH_3CN$  (298K) изучены его кислотные свойства. Полученное макрогетероциклическое соединение  $H_5Sap^{2+}Cl_2$  является катионной формой сапфирина, содержащего в своем составе два аниона хлора, координированных за счёт электростатических взаимодействий. Соединение идентифицировано методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

В процессе спектрофотометрического титрования в системе ДБУ –  $CH_3CN$  спектр поглощения  $H_5Sap^{2+}Cl_2$  (425 sh(4.88), 448(5.11), 620 (4.05), 683 (4.01)) при изменении концентрации ДБУ ( $0-2.86 \cdot 10^{-6}$  моль/л) претерпевал незначительные спектральные изменения: (427(4.98), 449(4.89), 619(3.96), 682(3.94)), которые, вероятно, можно отнести к связыванию

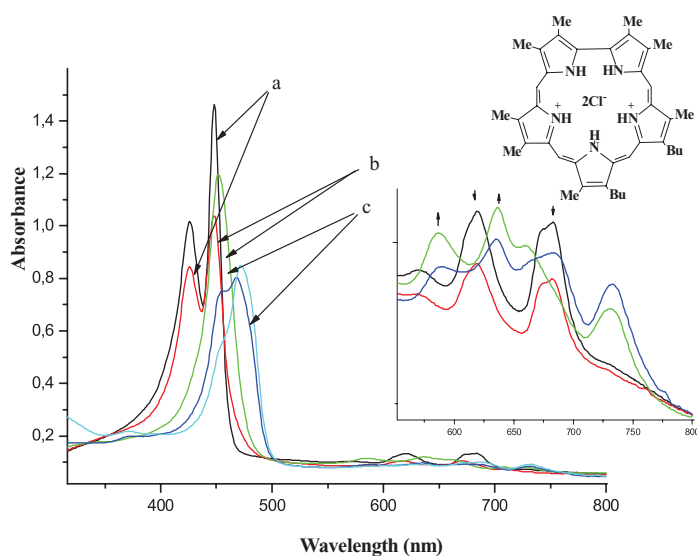


Рис. 1. Изменение ЭСП для  $H_5Sap^{2+}Cl_2$  в системе ДБУ –  $CH_3CN$ (298K)

$$C_{sap.} = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; C_{ДБУ} 0 \div 8.13 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

хлорид-иона за счёт остаточного содержания воды в растворителе (рис. 1a). Дальнейшее повышение концентрации титранта приводило к образованию в ЭСП нескольких семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовали свои семейства изосбестических точек *B* в интервале концентрации ДБУ ( $2.86 \cdot 10^{-6} - 2.52 \cdot 10^{-5}$  моль/л), образовывалась форма  $H_4Sap^-$  (452(5.01), 587(3.94), 637(3.96), 733(3.82)) (рис. 1b), а при концентрации ДБУ ( $2.52 \cdot 10^{-5} - 8.13 \cdot 10^{-2}$  моль/л) образовывалась форма  $Sap^{5-}$  (370sh(4.27), 472 (4.87), 589 (3.89), 635(3.93), 684(3.91), 732(3.84)) (рис. 1c). В докладе обсуждается эффективное связывание полученных анионных форм сапфирина катионами цинка и палладия в органических растворах.

# INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN TETRADIAZEPINOPORPHYRAZINES: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY

**Tarakanova E.N.,<sup>1</sup> Tarakanov P.A.,<sup>2,4</sup> Simakov A.O., Pushkarev V.E.,<sup>2</sup> Konev D.V.,<sup>3,4</sup>  
Goncharova O.A.,<sup>4</sup> Slesarenko N.A.,<sup>4</sup> Stuzhin P.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Research Institute of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Institute of Physiologically Active Compounds, RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.

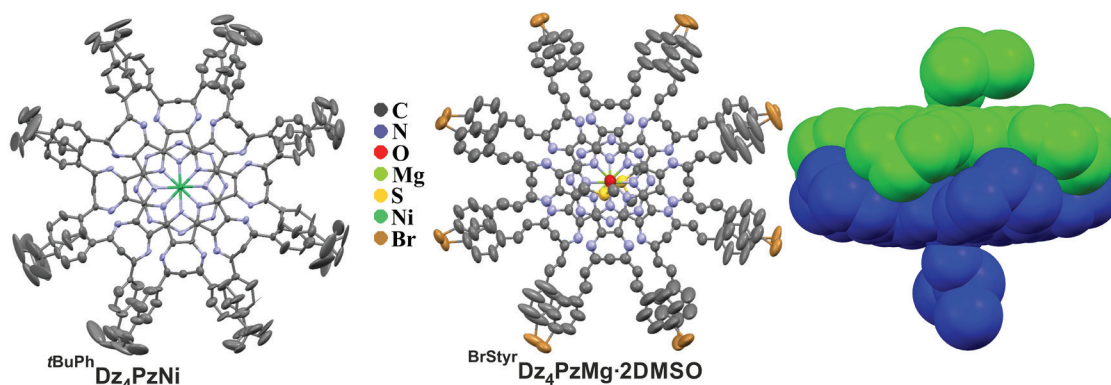
<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 119991 Moscow, Russia.

<sup>4</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.

E-mail: tarakanova.ek.nik@gmail.com.

In molecular design of novel materials for organic electronics one should consider not only physicochemical properties of single molecules but also their ability to form supramolecular assemblies in the solid state. Intermolecular interactions have a critical impact on the electrophysical characteristics of organic semiconductor materials including natural porphyrinoids. 6*H*-1,4-Diazepinoporphyrazines have attracted growing attention due to a combination of beneficial physicochemical properties of porphyrazine macrocycle and specific intermolecular interactions provided by 6*H*-1,4-diazepine fragments [1].

In this study, we have found that the main forces holding 6*H*-1,4-diazepinoporphyrazines in the dimeric form are  $\pi$ - $\pi$  interactions of both the porphyrazine backbone and the  $\pi$ -conjugated peripheral substituents at 5,7-positions. Hydrogen bonding in turn serves as an orientation factor (the rotation angle between the ligands) and an intermolecular binding factor at vdW distances, reducing the activation barrier for  $\pi$ - $\pi$  interactions [2].



TD-DFT simulation of the UV-vis spectra showed that the exciton interaction in *H*-dimers of 6*H*-1,4-diazepinoporphyrazines leads to the removal of degeneracy from HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO and HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 transitions with the manifestation of a more complex UV-vis spectral character than predicted by the quasi-classical electrostatic vector Kasha's model.

The reported study was funded by the RFBR (project number 19-33-60099).

## References

- [1] Tarakanova E.N. et al. Double-decker bis(tetradiazepinoporphyrinato) rare earth complexes: crucial role of intramolecular hydrogen bonding. Dalton Trans., **2016**, 45, 12041–12052.
- [2] Tarakanov P.A. et al. Optical readout of controlled monomer-dimer self-assembly. Dalton Trans., **2018**, 47, 14169–14173.

# A CLAMSHELL-TYPE BIS-PHTHALOCYANINE BEARING A PERIPHERAL CYCLOTRIPHOSPHASENE FRAGMENT

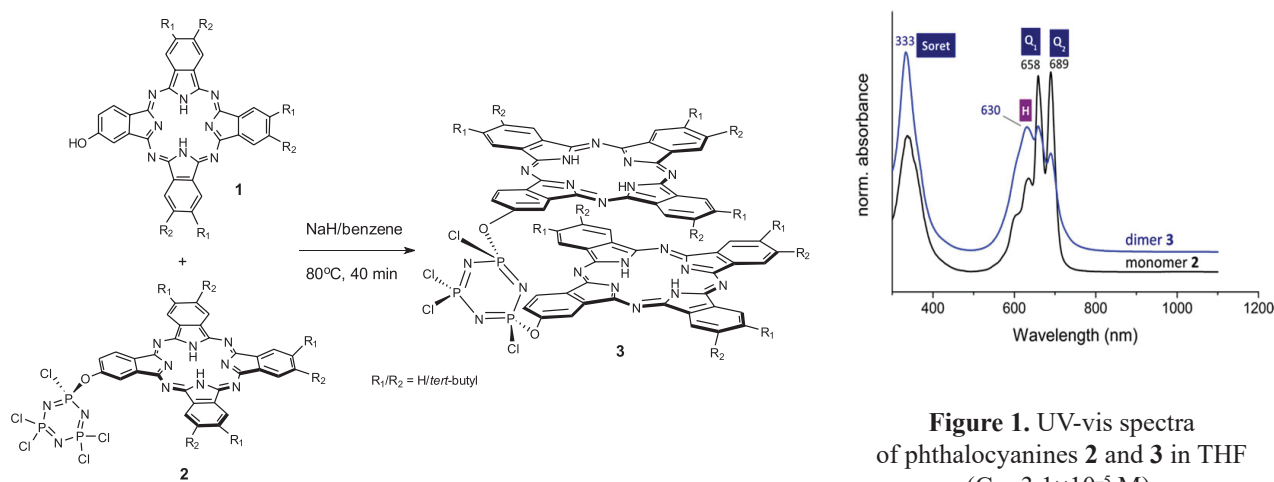
**Tolbin A.Yu.<sup>1</sup>, Brel V.K.<sup>2</sup>, Pushkarev V.E.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, 142432 Chernogolovka, Russia.*

<sup>2</sup>*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia.*

*E-mail: tolbin@ipac.ac.ru.*

Dimeric phthalocyanines, in which macrocycles are arranged co-facially and/or connected by covalent spacers, demonstrate effective intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions and are of interest for the design of nonlinear optical (NLO) and electrochromic materials, organic light-emitting diodes, field-effect transistors, and gas sensors [1]. In this work, we report the selective synthesis of a cofacial dimer bearing a cyclotriphosphazene intramolecular link starting from two functionalized A<sub>3</sub>B-type monophthalocyanines **1** and **2**:



**Figure 1.** UV-vis spectra of phthalocyanines **2** and **3** in THF ( $C \sim 3.1 \times 10^{-5}$  M).

The UV-vis spectrum of dimer **3** indicates not only the cofacial arrangement of macrocycles but also their specific orientation, which is characteristic of H-type dimers and aggregates (Fig. 1). At the same time, using quantum chemical calculations (DFT, PBE/cc-pVDZ), the possibility of the formation of four isomers for the dimeric product was established: *ipso*- (the macrocycles are located at one phosphorus atom), *trans*- and two variants for the *cis*-isomer (“oblique” and “parallel”). Target product **3** is formed precisely in the form of the *cis*-isomer since in other cases the macrocycles cannot adopt the cofacial orientation, which was confirmed by scanning the potential energy surface of rotation and displacement of macrocycles. The rotamers of the *cis*-isomer have a low barrier of transition into each other (2.1 kcal/mol); therefore, this process can be considered as equilibrium one. The results of DFT calculations are confirmed by the spectral studies (<sup>31</sup>P NMR). Dyes **1–3**, which possess an asymmetric structure and bear polar substituents, are promising for the creation of NLO materials useful in a wide range of applications.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (Project № 21-73-20016).*

## References

- [1] *Montenegro-Pohlhammer N. et al.* Elucidating the Electronic Structure and Magnetic and Conducting Properties of  $\mu$ -Oxo Mn-phthalocyanine [MnPc(CN)<sub>2</sub>O] Complex. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 28359–28369.



# CATALYTIC ACTIVITY OF $\mu$ -CARBIDODIMERIC IRON AND RUTHENIUM PORPHYRAZINATES IN SOLUTIONS AND THIN FILMS

**Tyurin D.V.<sup>1</sup>, Rodzaevsky M.M.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>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, Russia.

<sup>3</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.

E-mail: dimitar1991@yandex.ru.

The creation of functional analogues of natural enzymes in order to obtain highly efficient catalytic systems is one of the most important problems of modern bioinorganic chemistry. To solve this problem, a search is underway and a directed synthesis of substances is carried out, the structure of which is similar to the structures of the prosthetic groups of enzymes. It is known that the composition of the active center of the vast majority of enzymes belonging to the class of oxidoreductases includes heme – a complex of iron with a tetrapyrrole macroheterocyclic compound (porphyrin). In view of the structural features,  $\mu$ -X-dimer complexes of transition metals with macroheterocyclic ligands of the form [LMe]-X-[MeL] (where L is a tetrapyrrole macroheterocyclic ligand, Me is the complexing metal ion, X is a bridging atom) can be considered as functional models of active enzyme centers [1].

In this work, we studied the catalytic properties of  $\mu$ -carbide dimeric iron and ruthenium porphyrates ( $\mu$ -C[tBu4PcFeIV]2,  $\mu$ -C[tBu4PcRuIV]2,  $\mu$ -C[OPrPzFeIV]2) in the oxidation of methylene red, blue, and orange with hydrogen peroxide and *tert*-butyl hydroperoxide. The effect of the nature of the ligand environment and the complexing ion on the catalytic properties of the compounds was studied. In particular, it was found that  $\mu$ -C[OPrPzFeIV]2 demonstrates high catalytic activity in the homogeneous oxidation of substrates with *tert*-butyl hydroperoxide. Heterogeneous oxidation was carried out with films obtained by the solution coating (SC) and the Langmuir-Schaefer (LS) technique. Characteristics of their structure and properties were analyzed within the framework of the model of a nanostructured M-monolayer using the author's method of quantitative analysis of compression isotherms modified to solve specific tasks [2]. It was shown that the presence of the  $\mu$ -C[tBu4PcFeIV]2 or  $\mu$ -C[tBu4PcRuIV]2 complex in the system both in the dissolved form and in the form of an SC film had no significant effect on the rate of substrate oxidation by hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide.

It has been established for the first time that LS and SC films of  $\mu$ -carbide dimeric iron octapropyl porphyrinate are active in the oxidation of methyl orange with peroxides. The maximum activity is observed for *tert*-butyl hydroperoxide, which is due to the difference in the mechanisms of activation of the oxidizing agents used. Films of this compound retain catalytic activity for a long period of time (more than 20 hours), while the activity of the compound in homogeneous reactions (in solutions) is limited to several cycles due to its oxidative degradation.

*The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (20-12-00175 all studies), ISUCT, and by Ministry of Science and Higher Education of the RF (FZZW-2020-0008, synthesis of the compounds for study).*

## References

- [1] Sorokin A.B. *BioInorg. React. Mech.* **2012**, 8(1–2), 59–84.
- [2] (a) Maiorova L.A. D.Sc. Diss. **2012**; (b) Valkova L.A., et al. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **2012**, 61, 631–636; (c) Vu TT et al. *Macrocyclics* **2016**, 9, 73–79; (d) Maiorova L.A. et al. *Langmuir* **2018** 34, 9322–9329.



# КООРДИНАЦИОННЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА *n*-БУТОКСИФОСФОРИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СУБСТРАТАМИ

**Фадеева Д.Н.<sup>2</sup>, Киселев А.Н.<sup>1</sup>, Камышан А.А.<sup>2</sup>, Зданович С.А.<sup>1</sup>, Тесакова М.В.<sup>1</sup>,  
Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<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: svz@isc-ras.ru.

Создание новых искусственных металлоферментов путем моделирования активных металлорганических систем, отличающихся простотой, относительной стабильностью, высокой селективностью и способностью обеспечить широкий спектр каталитических возможностей, представляет собой интересное направление в биомиметических исследованиях.

В качестве молекулярной платформы для моделей активных сайтов природных ферментов успешно применяются металлопорфирины и их аналоги. Структурное многообразие этих соединений обеспечивает им большой потенциал для имитации реакционной способности биокатализаторов. Большое значение для понимания механизма ферментативных процессов имеет характеристика структуры и активности интермедиатов, образованных в результате катализа с использованием металлопорфиринов. Поэтому, в рамках биомиметического подхода, актуальной задачей является кинетическое исследование и установление механизма генерирования оксо- или алкилпероксокомплексов, которые рассматриваются как высокореакционные частицы для окисления различных субстратов.

В работе представлены результаты исследований координационных свойств *n*-бутоксифосфорилпорфиринов кобальта(III) и образования их активных форм в реакции с пероксидами. Определены химические принципы этого процесса и редокс-состояние интермедиатов. Оценена координирующая способность порфиринов кобальта(III) в отношении азотсодержащих оснований и дан сравнительный анализ устойчивости аксиальных комплексов. Отмечено, что электронные и конформационные изменения макроциклического лиганда определяют возможность и прочность донорно-акцепторного связывания кобальта с субстратом.

Установлено влияние природы макроцикла, пероксида, координационного окружения катиона металла на кинетику генерирования и форму активных частиц. Показано, что электронная структура этих промежуточных продуктов играет большую роль в определении их функций и реакционной способности. Проведено электрохимическое исследование *n*-бутоксифосфорилпорфиринов кобальта(III). Полученные потенциалы свидетельствуют о возможности одноэлектронного и двухэлектронного окисления комплекса. Определены факторы, влияющие на модуляцию окислительно-восстановительного потенциала порфиринов кобальта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3.*

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

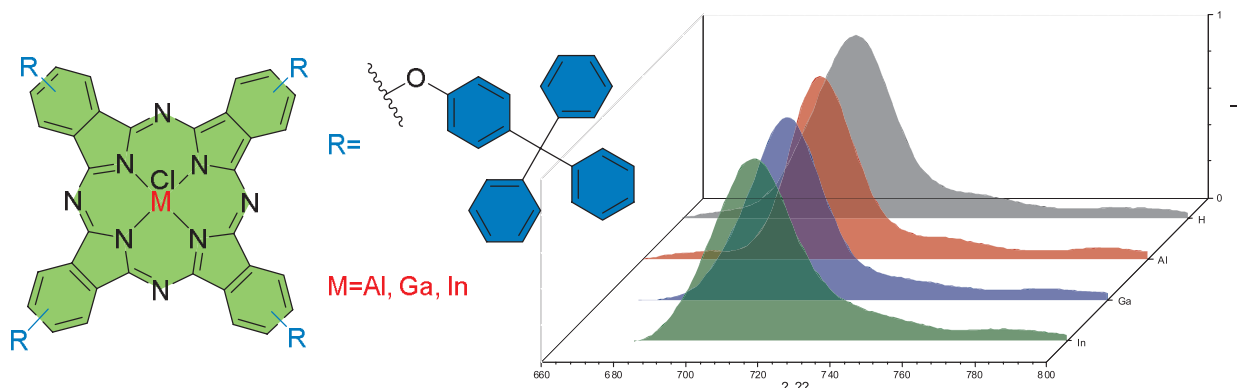
# ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ У НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С Al, Ga, In

**Филиппова Д.А., Николаева И.Ю., Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С.**

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

*E-mail: inna.nikola.67@gmail.com.*

В настоящее время фталоцианины привлекают значительное внимание исследователей из-за своих фотофизических и спектральных свойств. Среди них можно отметить термическую и фотохимическую стабильность, длинноволновое поглощение и флуоресценцию. Они используются как пигменты для бытовых нужд, для фотодинамической терапии и биовизуализации. Фталоцианины так же популярны благодаря своим широким возможностям функционализации и возможностям получать структуры с заданными свойствами. В рамках исследования было изучено три новых соединения.



**Рисунок 1.** Объекты исследования и приведенные спектры флуоресценции в дихлорметане

Получены спектры поглощения и флуоресценции (рис. 1) исследуемых соединений. Определены спектрофотометрические параметры: квантовый выход флуоресценции, константы радиационного и нерадиационного рассеяния. Установлено, что увеличение радиуса металла комплексообразователя приводит к увеличению стоксового сдвига и слабо влияет на положение полос поглощения и флуоресценции. Все три комплекса способны генерировать синглетный кислород. Лучшие квантовые выходы синглетного кислорода демонстрируют комплексы с Ga и In, что хорошо согласуется с литературными данными. Показано, что все 3 комплекса и лиганд проявляют интенсивный агрегационный отклик в спектрах флуоресценции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (проект МД-2300.2022.1.3).*

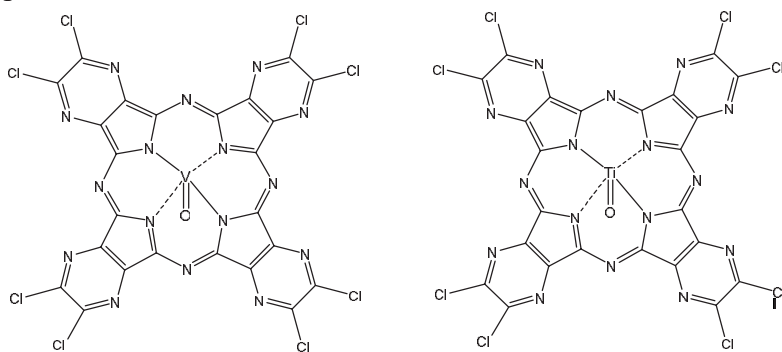
# VOCl<sub>8</sub>TPyzPz и TiOCl<sub>8</sub>TPyzPz НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Финогенов Д.Н.<sup>1</sup>, Копылова А.С.<sup>1</sup>, Жабанов Ю.А.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

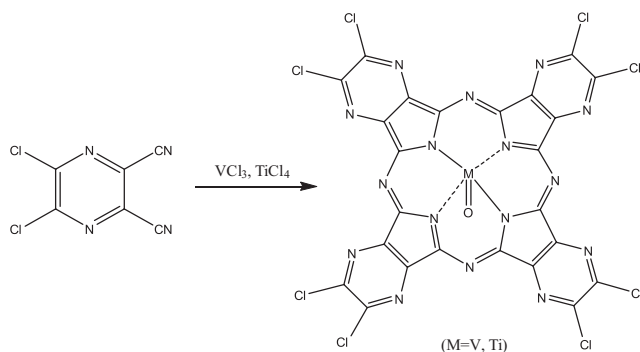
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

E-mail: dan.finogenof@gmail.com.

В последнее время тетрапирольные макрогетероциклы, такие как фталоцианины и порфиразины, находят всё больший интерес среди исследователей в качестве перспективно очень эффективных фотосенсибилизаторов. Модификация ароматических колец в фталоцианинах и замена их на гетероциклические приводит к значительному изменению их свойств. Именно благодаря возможности тонкой настройки данных соединений они и получили широкий интерес исследователей.



**Рисунок 1.** Структурные формулы VOCl<sub>8</sub>TPyzPz и TiOCl<sub>8</sub>TPyzPz



**Рисунок 2.** Схема синтеза Cl<sub>8</sub>TPyzPzM (M= VO, TiO)

В данной работе было проведено исследование перхлорированных производных Cl<sub>8</sub>TPyzPzM, где в качестве центральных металлов были выбраны ванадил (V=O) и титанил (Ti=O) ионы. Выбор металлов и макроцикла обусловлен высокой термо и химической стабильностью данных соединений, а также благодаря центральным металлам они могут быть широко использованы в качестве акцепторных материалов в солнечных ячейках, оптических устройствах и т.д[1].

Нами были впервые получены и охарактеризованы VOCl<sub>8</sub>TPyzPz и TiOCl<sub>8</sub>TPyzPz, изучены их спектрально – люминесцентные, электрохимические и некоторые другие свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №21-7310126).*

## Литература

- [1] Novakova V. Tetrapyrzino porphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical and other application related properties/ V. Novakova; M.P. Donzello; C. Ercolani; P. Zimcik; P.A. Stuzhin// Coordination Chemistry Reviews. **2018**. V. 361. P. 1–73.

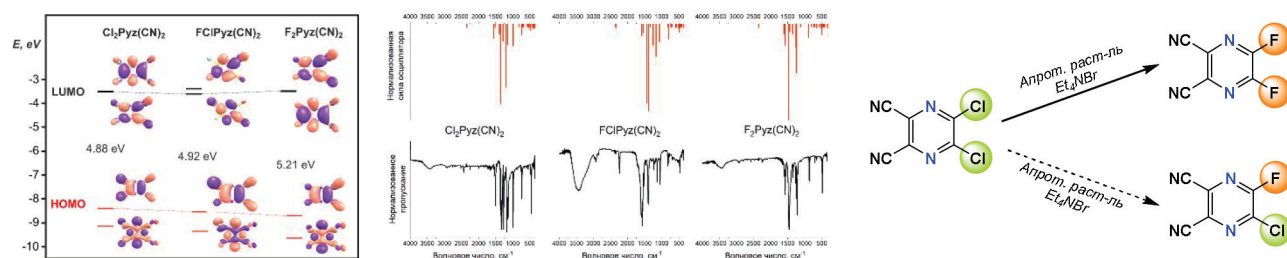
# ФТОРИРОВАННЫЙ ДИЦИАНОПИРАЗИН – НОВЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ СИНТЕЗА АЗААНАЛОГОВ (СУБ)ФТАЛОЦИАНИНОВ

**Чуфарин А.Е.<sup>1</sup>, Скворцов И.А.<sup>1</sup>, Стужин П.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: a-chufarin@bk.ru

Тетрафторфталонитрил (TFPN) – коммерчески доступный предшественник для синтеза макроциклов (суб)фталоцианинового (s)Pc типа, которые проявляют акцепторные свойства в прототипах фотовольтаических ячеек OPVC [1,2]. Пиразино(суб)порфиразины  $N_n(s)Pcs$  являются азааналогами (s)Pcs, в которых бензольные кольца заменяются на пиразиновые. Такая функционализация (s)Pcs приводит к усилению сродства к электрону у целевого макроцикла, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных материалов для применения в OPVC. В частности, установлено, что акцепторные свойства ослабевают при переходе от периферийно хлорированных  $Cl_nN_n(s)Pcs$  к  $Cl_n(s)Pcs$  [3]. Однако, было замечено, что гексахлорированный азааналог субфталоцианина  $Cl_6N_6sPc$  подвержен фотодеструкции [4]. Предполагается, что введение фтора в пиразиновые фрагменты позволит не только сохранить акцепторные свойства макроцикла, но и решить проблему его фотостабильности. Однако, до сих пор никаких сведений о синтезе фторзамещенных окта- или гекса- азааналогов (суб)фталоцианинов не имелось.

В рамках данной работы впервые получен 5,6-дифторпиразин-2,3-дикарбонитрил и 5-фтор-6-хлорпиразин-2,3-дикарбонитрил (**Рис. 1**). Спектральные исследования и результаты квантово-химических расчётов будут подробно обсуждены в докладе.



**Рисунок 1.** Получение фторированных пиразин-2,3-дикарбонитрилов, сравнение данных квантово-химических расчётов граничных МО (слева) и частот колебаний (центр)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01522n).

## Литература

- [1] Mizrahi A., Bukuroshi E., Vestfrid J., Bender T.P., Gross Z. Inorg. Chem. **2020**, 59, 2641–2645.
- [2] Stuzhin P.A. Fluorinated phthalocyanines and their analogues: Book Chapter. Springer International Publishing. **2014**, 621–681.
- [3] Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A. Coordination Chemistry Reviews. **2018**, 361, 1–73.
- [4] Skvortsov I.A., Kovkova U.P., Zhabanov Y.A., Khodov I.A., Somov N.V., Pakhomov G.L., Stuzhin P.A. Dyes and Pigments. **2021**, 185, 1–12.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Шиловская М.В.<sup>1</sup>, Матис М.Е.<sup>1</sup>, Венедиктов Е.А.<sup>2</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия, пр. Шереметевский, 7, 153000.

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

Порфирины являются объектами многих исследований в связи с их уникальными свойствами. Однако, из-за своей особой структуры они слабо растворимы в органических растворителях и практически нерастворимы в воде. В связи с этим использование ионных жидкостей, признанных эффективными «зелеными» растворителями, может быть полезно для придания необходимой растворимости тетрапиррольным макрогетероциклическим соединениям в водных средах.

Целью работы являлось исследование взаимодействия имидазолиевых ионных жидкостей с тетраарилпорфиринами и их металлокомплексами в бинарных растворителях этанол-хлороформ и в водных средах.

Предполагалось, что в зависимости от природы ионной жидкости будет изменяться состояние порфирина в растворах.

В исследованиях применялись следующие методы: электронная спектроскопия в УФ, видимой и ближней ИК областях; флуоресцентная спектроскопия.

Показано, что образование комплексов порфирина-ионная жидкость находит свое отражение в изменении положения полосы Soret и Q полос в электронных спектрах поглощения макрогетероциклического соединения. Установлено, что природа и количество ионной жидкости влияет на растворимость порфиринов в органических растворителях и воде. Показано, что введение функциональных заместителей в фенильные кольца тетрафенилпорфина в значительной степени повышает растворимость порфиринов в среде ионной жидкости.

Обнаружено, что при переходе системы из среды органических растворителей в водную наблюдается тушение флуоресценции, что связано с частичной агрегацией порфирина. Причём процессы агрегации наиболее выражены с Cl-содержащими ионными жидкостями, в отличие от Br-содержащих. Но, не смотря на агрегацию, фотохимические свойства порфиринов в полученных системах сохраняются.

Таким образом, полученные системы порфирина-ионная жидкость могут использоваться для того, чтобы получать стабильные водные растворы порфиринов. Этот факт открывает широкие возможности для их использования в биологии, медицине и фотохимии.

*Работа выполнена в рамках гранта РНФ (грант № 22-23-01076).*

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

---

**Стендовые  
доклады  
(заочное участие)**



# СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ

**Белогорохов И.А.<sup>1</sup>, Белогорохова Л.И.<sup>2</sup>, Пушкарев В.Е.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, 142432 Россия.*

<sup>2</sup>*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия.*

*E-mail: jugqwerty@mail.ru.*

Полупроводниковые технологии являются основой для всей электронной базы, существующей на мировом рынке. Фталоцианины как представитель мира органических полупроводников весьма интересны. Эти соединения обладают очень высокой термической и химической устойчивостью – на воздухе практически не разрушаются вплоть до температур 400–500°C, а в вакууме большинство фталоцианинов не разлагается до 900°C, они не взаимодействуют с сильными кислотами и сильными основаниями, а также обладают значительным оптическим поглощением в видимой области спектра. Одними из представителей класса фталоцианинов выступают молекулы, соединенные координационными связями с ионом редкой земли. Интерес к указанным объектам возник вследствие того, что атомы редкой земли поглощают и испускают электромагнитное излучение на длине волны 1000-2000 нм, а также проявляют магнитные свойства [1].

В связи с этим на данном этапе работы проводится изучение основных физических свойств органических полупроводников на основе фталоцианинов редких земель с различной геометрией и составом периферийных заместителей.

В качестве основного метода изучения образцов фталоцианинов был выбран метод Комбинационного рассеяния света (КРС). Выбранный метод позволяет изучать колебательные, вращательные и иные низкочастотные моды исследуемого вещества в интервале от  $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Оптические характеристики фталоцианинов были исследованы с помощью спектрометра фирмы Horiba.

Проведенный анализ спектральных зависимостей позволил описать вибронные состояния фталоцианиновых комплексов различной геометрии молекулярного строения. Показана динамика изменения спектральных линий при замене иона комплексообразователя. При сравнении спектральных зависимостей КРС исследуемых композитных материалов, можно отметить, что наименьшее значение интенсивности сигнала КРС имеют образцы, состоящие из безметалльного монофталоцианина. Таким образом, можно предположить, что ионы редких земель в составе гетероциклических комплексов фталоцианинов усиливают сигнал КРС, т.е. поляризуемость материала.

## Литература

- [1] *Белогорохов И.* Оптические и электрические свойства фталоцианиновых полупроводников. Структуры на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексообразователя, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co. KG 2010, 140.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В СРЕДНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

Белогорохов И.А.<sup>1</sup>, Белогорохова Л.И.<sup>2</sup>, Пушкарев В.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, 142432 Россия.

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия.

E-mail: jugqwerty@mail.ru.

Исследования в области органических полупроводников в последние годы особенно актуальны при создании светопреобразующих систем, в которых генерация носителей заряда происходит при поглощении материалом квантов света [1]. Типичными представителями органических полупроводников являются фталоцианины – тетрапиррольные макроциклы, синтетические аналоги таких природных пигментов как гем, хлорофилл и др. [2]. Благодаря наличию 18-π-электронной системы сопряжения и способности образовывать устойчивые комплексные соединения с большинством элементов периодической системы фталоцианины находят приложение в широком круге научных и технологических задач [3].

Отдельный исследовательский интерес сосредоточен вокруг фталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), которые благодаря высоким координационным числам и большим ионным радиусам РЗЭ могут иметь как планарное, так и сэндвичевое строение [4]. При описании оптических свойств фталоцианинов РЗЭ немалое внимание уделяется вибронным переходам, поскольку они описывают поведение основных структурных групп, формирующих макроцикл.

Основным методом, используемым для исследования вибронных переходов в полупроводниках, является метод инфракрасной спектроскопии. Подавляющее большинство полос в спектрах поглощения молекулярных кристаллов отвечает одновременному возникновению под действием света электронного и внутримолекулярных колебательных возбуждений (вибронные полосы). В ходе получения экспериментальных спектров пропускания были использованы следующие уникальные научные установки: ИК ФУРЬЕ-спектрометр вакуумированный высокого разрешения IFS-113v. Образцы фталоцианинов редких земель были получены согласно стандартным схемам синтеза.

Расшифровка спектральных координат линий пропускания позволила описать поведение изоиндольных групп, пиррольного кольца, а также макроцикла в целом при замене элемента комплексообразователя. Также была показана динамика некоторых спектральных линий при усложнении молекулярной структуры комплекса: переходе от планарной геометрии к объемной.

## Литература

- [1] Kao K.C. and Hwang W. Electrical Transport in Solids, With Particular Reference to Organic Semiconductors (Pergamon, 1981).
- [2] Leznoff C.C. and Lever A.B.P. (Eds) Phthalocyanines – Properties and Applications (VCH, New York, 1989–1996)
- [3] Белогорохов И.А. Полупроводниковые материалы 21 века из фталоцианинов и нанокремния (LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014).
- [4] Белогорохов И.А., Рябчиков Ю.В., Тихонов Е.В., Пушкарев В.Е., Бреусова М.О., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия. ФТП 42, 3, 327–330 (2008).

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ

**Бортневская Ю.С.<sup>1</sup>, Савельева И.О.<sup>1</sup>, Иванцова А.В.<sup>1</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>,  
Шмиголь Т.А.<sup>2</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>**

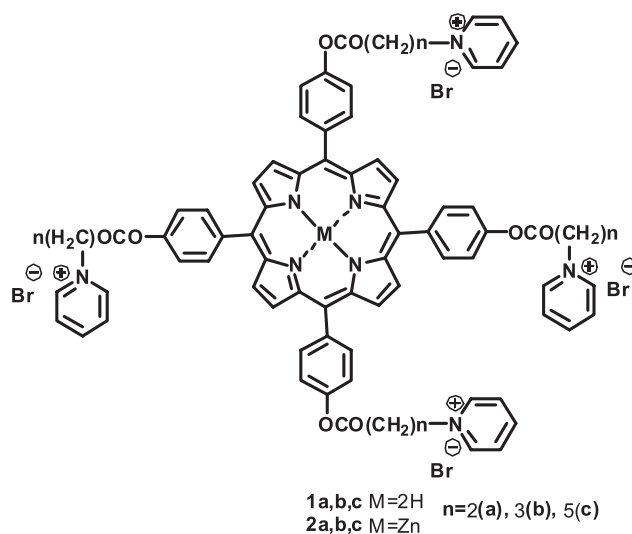
<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, Москва, Россия.

E-mail: Bortnevskaia2000@yandex.ru.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является хорошо зарекомендовавшей себя основой лечения некоторых раковых и предраковых поражений, а также различных инфекционных заболеваний. Достоинства данного метода заключаются в его минимальной инвазивности и высокой пространственно-временной точности [1].

В данной работе были синтезированы фотосенсибилизаторы (ФС) на основе порфиринов с терминальными катионными группами, отделенными от макроцикла алифатическими спейсерами из двух, трех и пяти метиленовых звеньев, а также их комплексы с цинком.



Биологические испытания полученных соединений **1a,b,c** и **2a,b,c** заключались в исследовании взаимодействия их с ДНК методом оптической спектроскопии. Было показано эффективное связывание ФС **1c** и **2c** с молекулами ДНК. Для соединения **1c** подтверждено преимущественное образование интеркаляционного комплекса с константой комплексообразования  $K_b = 8,7 \pm 0,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Координирование объемного металла ( $\text{Zn}^{2+}$ ) в соединении **2c** приводит к увеличению константы связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №20-73-00286 РФ).

## Литература

- [1] Masiera N., Bojarska A. Interactions of porphyrins with DNA: A review focusing recent advances in chemical modifications on porphyrins as artificial nucleases. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2021, 219, 111434.

# ФЕРРОЦЕНМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ

**Варламова Д.А.<sup>1,2</sup>, Коновалова Н.В.<sup>1</sup>, Родионов А.Н.<sup>2</sup>**

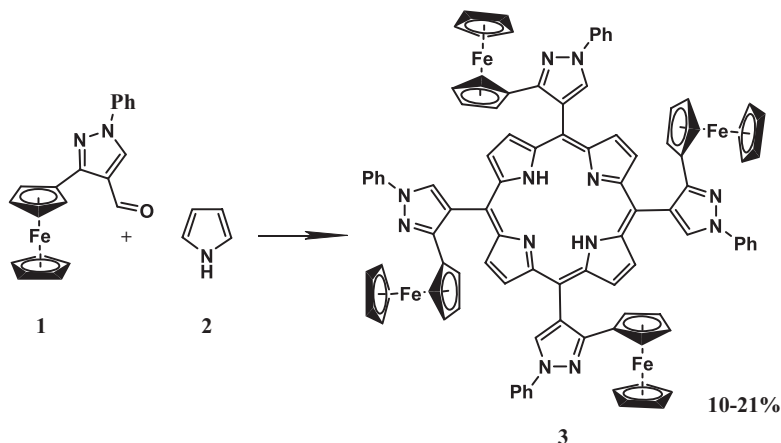
<sup>1</sup>РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия.

E-mail: varlatova-xmk@mail.ru.

Ферроценмодифицированные порфирины являются уникальными соединениями и используются в различных областях – в качестве молекулярных машин [1], электродных материалов [2], молекулярных сенсоров [3], флуоресцентных переключателей [4]. Поэтому введение ферроценильного фрагмента в мезо-положение порфиринового ядра непосредственно или с помощью спейсеров (в особенности гетероциклов), может привести к созданию перспективных систем с интересными электрохимическими и фотохромными свойствами.

Целью данной работы являлся синтез тетраферроценилпорфирина с гетероциклическим спейсером и изучение электрохимических свойств.



Наши исследования показали, что по методу Адлера кипячением пиррола **2** и ферроценилпирозолкарбальдегида **1** в пропионовой кислоте порфирин **3** образуется с выходом 21% [5]. Альтернативные методы синтеза по Линдсею – конденсацией пиррола **2** с ферроценилпирозолкарбальдегидом **1**, катализируемая эфиром трифторида бора с последующим окислением промежуточного порфириногена п-броманилом и через образование ферроценилфенилпирозолдипирролилметана с последующей конденсацией с ферроценилпирозолкарбальдегидом **1** в условиях метода Линдсея целевой порфирин **3** был получен с выходом всего 10% и 15% соответственно [6-7]. Строение порфирина **3** было подтверждено данными ЯМР – спектроскопии и масс – спектрометрии.

## Литература

- [1] Muraoka T., at all. // Nature. **2006**. Vol. 440, P. 512–515.
- [2] Teimuri-Mofrad R., at all. // J. Org. Chem. **2019**. Vol. 899, No. 120915.
- [3] Bucher C., at all. // New J. Chem. **2004**. Vol. 28, No. 12. P. 1584–1589.
- [4] Jonathan R., at all. // Inorg. Chem. **2007**. Vol. 46, P. 7247.
- [5] Kadish K.M., at all. // Academic Press. **2000**. P. 46–112.
- [6] Tiravia M., at all. // J. Porphyr. Phthalocyanines. **2016**. Vol. 20. P. 421–428.
- [7] Loim N.M., at all. // Russ. Chem. Bull. **1998**. Vol. 47, No. 5. P. 1016–1020.

# СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛОВ С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

**Иванцова А.В.<sup>1</sup>, Вяльба Ф.Ю.<sup>1</sup>, Захаров Н.С.<sup>1</sup>, Бортневская Ю.С.<sup>1</sup>,  
Карпеченко Н.Ю.<sup>2</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>**

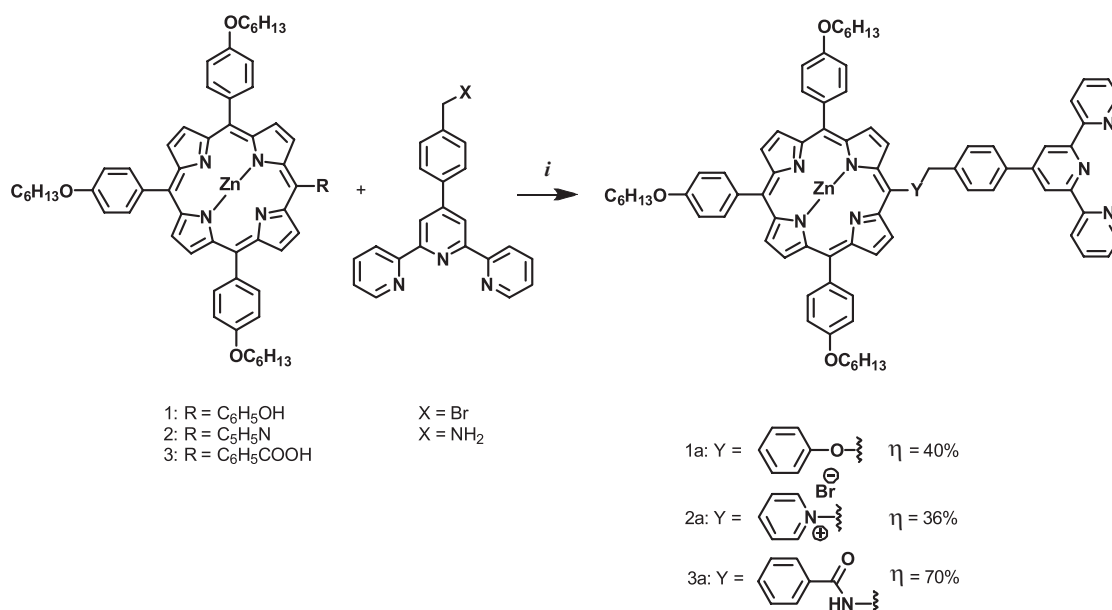
<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия.

<sup>2</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России.

E-mail: ivantsova\_nasta@mail.ru.

Данная работа посвящена синтезу многофункциональных терапевтических агентов на основе тетрапирролов с хелатирующими лигандами для потенциального применения в области терапии и диагностики [1].

В рамках данного исследования были разработаны эффективные методы модификации цинковых комплексов мезо-арилпорфиринов типа АЗВ, содержащих ОН-, СООН-, пиридил-заместители, производными 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина. Получены и охарактеризованы новые соединения, а также проведены биологические испытания.



**Реагенты и условия проведения реакций:** 1a) *i* – DMF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ar; 2a) *i* – THF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ar; 3a) *i* – THF; EDC, DMAP, Ar.

В ходе биологических испытаний была оценена светоиндуцированная цитотоксичность и цитотоксичность в темновых условиях соединения **1a** на клеточной линии Нер2. Результаты исследования показали, что IC<sub>50</sub> соединения **1a** при облучении в течение 90 минут составляет 1,87 ± 0,333 мкМ, в то время как без облучения соединение не обладает токсическим эффектом в изученном диапазоне концентраций. Полученные данные свидетельствуют об эффективности полученных ФС, в дальнейшем планируется провести исследования хелатирующих свойств полученных соединений.

## Литература

[1] A. G. Robertson, L. M. Rendina. Gadolinium theranostics for the diagnosis and treatment of cancer. *Chemical Society Reviews* **2021**, 50, 4231-4244.

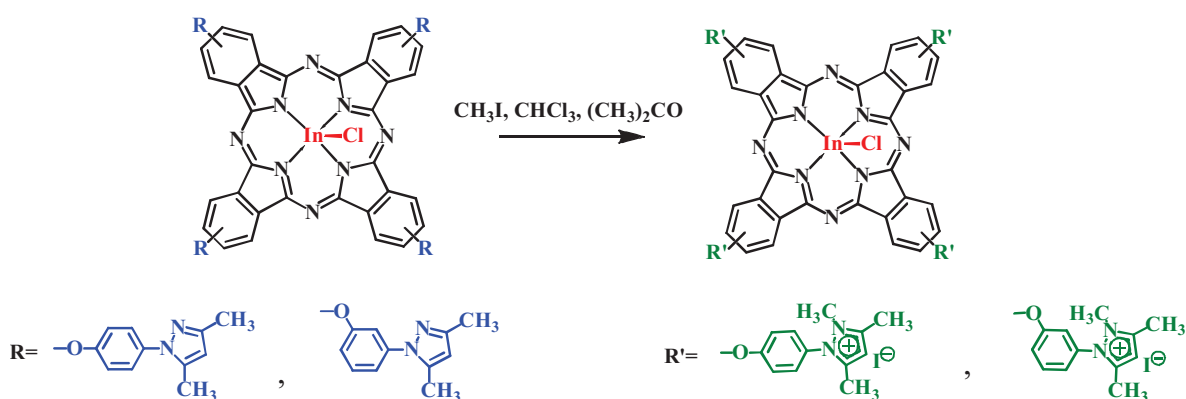
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРИФЕРИЙНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ИНДИЯ ХЛОРИДА

**Киселева А.Ю., Хотянович Д.В.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: arina281299@gmail.com.

Замещенные заряженные индиевые комплексы фталоцианинов с гетероциклическими биологически активными заместителями представляют интерес, так как могут являться высокоэффективными фотосенсибилизаторам [1] и имеют высокие квантовые выходы синглетного кислорода. В связи с этим, представляется актуальным изучение фото- и физико-химических свойств таких комплексов.



В работе показан оптимальный метод синтеза комплексов ( $\omega = 58,3\%$ ). Выявлен диапазон концентраций соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера: для пара-изомера 1-10 мкмоль/л; для мета изомера – 1-13 мкмоль/л. Отмечено также, что пара-изомер обладает большим квантовым выходом синглетного кислорода ( $0,68 \pm 0,25$ ).

## Литература

- [1] Зиминов А.В. Синтез 4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила и фталонитрилов на его основе, содержащих N-гетероциклы / А.В. Зиминов, Д.И. Пудова, А.И. Колганова, М.А. Стретович, М.А. Фурман, С.М. Рамш // Макрогетероциклы, **2015**. Т. 8, №1. С. 26-31.
- [2] Селиванова Г.А. Синтез с микроволновым содействием цинковых комплексов фталоцианинов из азосоединений на основе аминотрициандифенила / Г.А. Селиванова, Е.В. Амосов, В.Г. Васильев, Е.А. Лукьянец, Е.В. Третьяков, В.Д. Штейнгарца // Макрогетероциклы, **2016**. Т. 9, №1. С. 80-88.



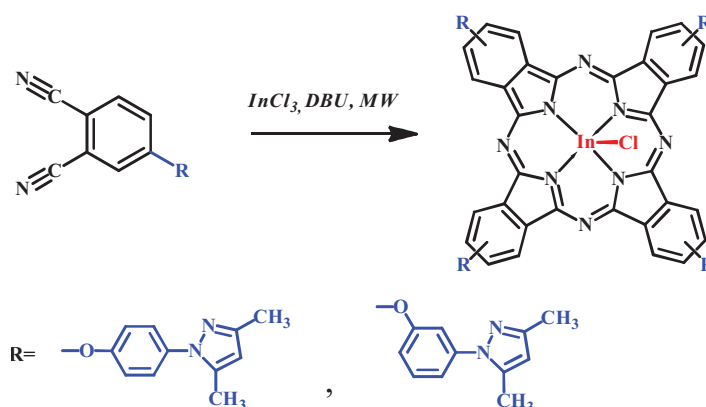
# СИНТЕЗ ПЕРИФЕРИЙНО ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ИНДИЯ ХЛОРИДА ПРИ ПОМОЩИ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Киселева А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: arina281299@gmail.com.

Замещенные металлофталочианины с гетероциклическими биологически активными заместителями представляют интерес, так как могут являться высокоэффективными фотосенсибилизаторам [1]. Для индиевых комплексов характерны высокие квантовые выходы синглетного кислорода, что делает их потенциальными фотосенсибилизаторами. Известно, что микроволновая активация значительно сокращает время проведения реакции и увеличивает выход продукта [2]. В связи с этим, представляется актуальным разработка высокоэффективных методов синтеза таких комплексов фталочианинов при помощи микроволновой активации.



Был разработан оптимальный метод синтеза комплексов ( $\omega = 31,7\%$ ;  $37,7\%$ ). Отмечено, что мета-изомер имеет больший диапазон концентраций соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера (1-11 мкмоль/л). Однако пара-изомер обладает большим квантовым выходом синглетного кислорода (0,81).

## Литература

- [1] Зиминов А.В. Синтез 4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила и фталонитрилов на его основе, содержащих N-гетероциклы / А.В. Зиминов, Д.И. Пудова, А.И. Колганова, М.А. Стретович, М.А. Фурман, С.М. Рамш // Макрогетероциклы, **2015**. Т. 8, №1. С. 26–31.
- [2] Селиванова Г.А. Синтез с микроволновым содействием цинковых комплексов фталочианинов из азосоединений на основе аминотрициандифенила / Г.А. Селиванова, Е.В. Амосов, В.Г. Васильев, Е.А. Лукьянец, Е.В. Третьяков, В.Д. Штейнгарца // Макрогетероциклы, **2016**. Т. 9, №1. С. 80–88.

# СИНТЕЗ АРИЛОКСИ-ЗАМЕЩЁННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С ХИРАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОЛА

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

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

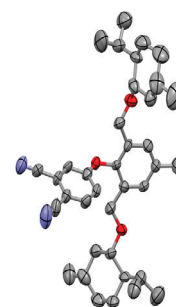
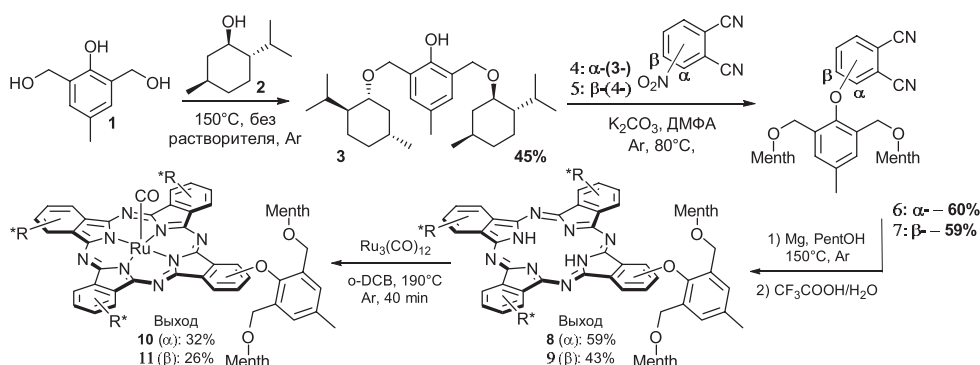
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

e-mail: andreykroytor96@gmail.com

В наших работах было показано, что фталоцианинаты рутения могут быть использованы в качестве катализаторов в реакциях переноса карбена [1, 2], строительных блоков координационных 2D-полимеров [3] и электрохромных материалов [4]. Введение хиральных заместителей во фталоцианиновый лиганд может расширить применение этих металлокомплексов, прежде всего, для стереоселективного катализа, однако на данный момент подобных комплексов рутения синтезировано не было.

В данной работе впервые синтезированы фталоцианинаты рутения, содержащие хиральные (-)-ментильные заместители. Реакцией 2,6-бис-(гидроксиметил)-*n*-крезола **1** с природным (-)-ментолом **2** был получен продукт дизамещения **3**, который далее вводили в реакцию с 3/4-нитрофталоцианидами (**4** и **5**) с образованием периферийно- и непериферийно-арилокси-замещённых фталоцианидов **6** и **7**. По данным РСА, выполненном для соединений **6** и **7**, плоскости ароматических заместителей, содержащих хиральные заместители, и фталоцианидных фрагментов развернуты под углами 86.0 и 81.4° соответственно.

Темплатной конденсацией этих фталоцианидов в присутствии металлического магния в кипящем пентаноле с последующим деметаллированием были получены периферийно- и непериферийно-замещённые фталоцианины **8** и **9**. Реакцией полученных макроциклов с карбонилем рутения в кипящем дихлорбензоле были синтезированы целевые комплексы рутения **10** и **11**. Сравнительно низкий препаративный выход комплексов был обусловлен необходимостью многократного их хроматографического отделения от непрореагировавших лигандов.



Структура 7 по данным РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-53-15004).

## Литература

- [1] Kroitor A.P. et al. *Dalt. Trans.*, **2017**, Vol. 46, № 45, P. 15651–15655.
- [2] Cailler L.P. et al. *Dalt. Trans.*, **2021**, Vol. 50, № 6, P. 2023–2031.
- [3] Shokurov A. V. et al. *Molecules.*, **2021**, Vol. 26, № 14, P. 1–13.
- [4] Kutsybala D.S. et al. *Macrocyclics.*, **2021**, Vol. 14, № 1, P. 51–58.

# ВЛИЯНИЕ ТРАНСАКСИАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Sn-ПОРФИРИНОВ

**Лихонина А.Е.<sup>1</sup>, Брыксина Д.А.<sup>2</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, 153045, Академическая ул. 1.*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, 153000, Шереметевский пр. 7.*

Sn-порфирины являются перспективными материалами для создания молекулярных хемо- и фото-сенсоров, а также фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Введение флуорофоров в состав порфиринов может способствовать усилению имеющихся или приобретению новых функциональных свойств. Благодаря высокой термической и фотохимической стабильности, высокому квантовому выходу флуоресценции, интенсивному поглощению, хорошей растворимости и химической стойкости BODIPY является универсальным флуорофором. Целью нашей работы являлось получение и изучение влияния аксиального замещения на флуоресцентные свойства триады октаэтилпориината Sn(IV) (SnP) с двумя молекулами 1,3,5,7-тетраметил-8-(4-гидроксифенил)BODIPY.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что в триаде BODIPY-SnP- BODIPY при её облучении происходит передача энергии от аксиальных лигандов BODIPY к порфириновому фрагменту SnP. При избирательном возбуждении как BODIPY, так и макроцикла в триаде происходит процесс передачи фотоиндуцированной энергии. При возбуждении триады на длине волны 400 нм в DMF регистрируются только спектры характерные для SnP, однако, квантовый выход флуоресценции увеличивается в 2.5 раза по сравнению с *дигидрокси*-производным. По-видимому, это свидетельствует о возбуждении не только порфиринового звена, но и молекулы BODIPY в составе триады. Возбуждение BODIPY в триаде приводит к быстрой передаче энергии в соответствующее синглетное возбужденное состояние порфирина, которое уже частично релаксируется в виде флуоресценции порфирина и частично подвергается интеркомбинационному переходу с образованием соответствующего возбужденного состояния триплета порфирина.

При возбуждении триады на длине волны 490 нм в DMF регистрируются менее интенсивная флуоресценция характерная для молекулы BODIPY, а также наблюдается появление полосы при 577 нм отвечающей за флуоресценцию порфиринового фрагмента. Квантовый выход BODIPY в составе триады уменьшается в 15 раз по сравнению с исходной молекулой 1,3,5,7-тетраметил-8-(4-гидроксифенил)BODIPY. Полученные данные позволяют предположить, что энергия триады при возбуждении BODIPY частично релаксируется с испусканием флуоресценции, и частично переносится на порфириновый макроцикл, переводя его в возбуждённое синглетное состояние. В докладе подробно обсуждается влияние соответствующего моно- и ди-аксиального замещения на спектрально-флуоресцентные свойства дигидрокси-порфирирата Sn(IV).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

# СИНТЕЗ ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

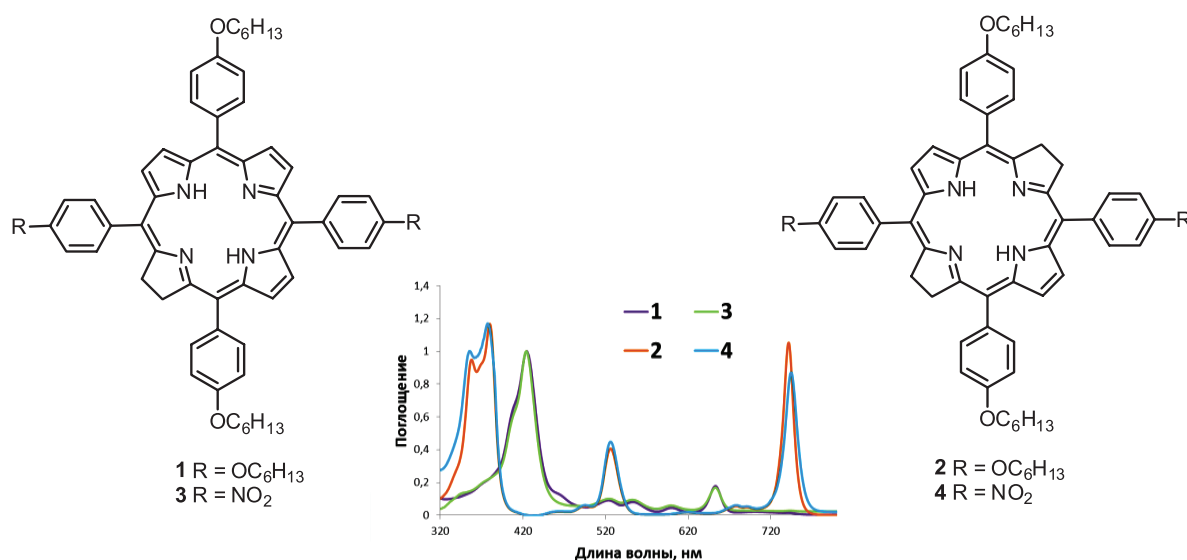
**Маликова В.А., Вяльба Ф.Ю., Жданова К.А., Брагина Н.А.**

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия, 119571, пр-т Вернадского, 86.

E-mail: malikowa.vik@yandex.ru.

Порфирины и их гидрированные производные нашли широкое применение в фотодинамической терапии. Хлорины и бактериохлорины обладают интенсивной полосой поглощения в области «фототерапевтического окна» – спектральном диапазоне 650-850 нм, где фотоны света проникают на максимальную глубину через ткани, и их энергии достаточно для генерации синглетного кислорода. Ряд фотосенсибилизаторов, принадлежащих к классам хлоринов и бактериохлоринов, уже получили медицинское одобрение и используются в фотодинамической терапии рака или проходят клинические испытания [1].

В данной работе на основе проведенного анализа известных способов получения гидрированных производных порфиринов, нами были оптимизированы условия синтеза по методу Уитлока [2] и выделены хлорины и бактериохлорины типа  $A_4$  с алкоксильными заместителями **1** и **2** с выходами 10% и 65%, соответственно, а также соединения **3** и **4** типа транс-АВАВ, содержащих активные функциональные группы ( $-NO_2$ ), с выходами 12 % и 60 %, соответственно. Полученные тетрапирролы были охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. По данным ЭСП, полученные соединения имеют характерные полосы поглощения для хлоринов **1**, **3** в дальней области видимого света (~650 нм) и для бактериохлоринов **2**, **4** в ближней ИК области с максимумами 742 нм и 745 нм, соответственно. Планируется дальнейшая модификация полученных соединений для конъюгации с внешними хелатирующими лигандами и изучение их свойств для применения в комбинированной терапии.



Данная работа была поддержана Российским научным фондом (проект № 21-13-00078).

## Литература

- [1] Pucelik B., Sulek A., Dabrowski J.M. Bacteriochlorins and their metal complexes as NIR-absorbing photosensitizers: properties, mechanisms, and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 416, No. 213340.
- [2] Whitlock H.W.-Jr., Hanauer R., Oester M.Y., Bower B.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7485.

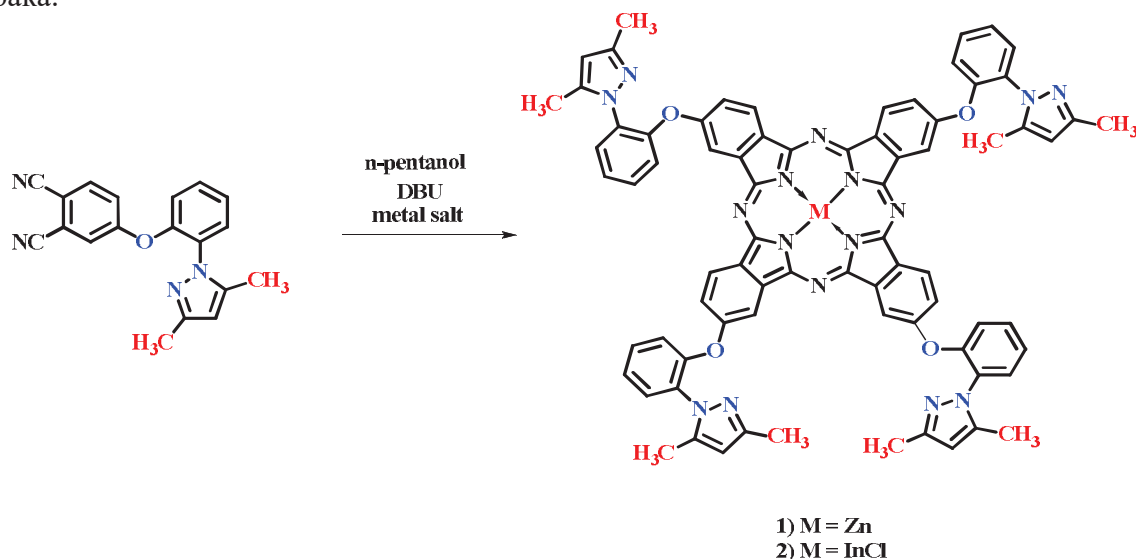
# СИНТЕЗ ТЕТРАКИС[2-(3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ФЕНИЛОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И ИНДИЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Моисеева И.И.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: mirrissa@mail.ru

Из всех публикаций, посвященных синтезу и исследованию замещенных металлофталочиаанинов, имеется ограниченное количество работ о металлофталочиаанинах с фармакоформными фрагментами, содержащими пиразольные гетероциклы [1]. Высокоэффективными фотосенсибилизаторами могут являться орто-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)фенокси замещенные металлофталочиаанины, в частности комплексы цинка и индия. В процессе синтеза целевых соединений было осуществлено применение микроволновой активации, которое позволило значительно сократить время реакции и увеличить выход продукта. При исследовании фотофизико-химических свойств установлено, что на спектрах поглощения, снятых в ДМСО, Q-полосы лежат при  $\lambda=679$  нм и  $\lambda=695$  нм для фталочиаанинов цинка и индия соответственно, при этом закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается до  $6 \cdot 10^{-6}$  М для (1) и для  $11 \cdot 10^{-6}$  М для (2), что можно объяснить наличием аксиального лиганда в комплексе индий фталочиаанина. Квантовый выход синглетного кислорода для исследуемых фталочиаанинов цинка (1) и индия (2) составил  $\Phi_{\Delta} = 0,60$  и  $\Phi_{\Delta} = 0,73$  соответственно. Таким образом, индиевый комплекс имеет больше перспектив для применения в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии рака.



## 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. *Inorganica Chimica Acta*. **2020**, 501.

# СИНТЕЗ ЙОДВИНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПИРОФЕОФОРБИДА *d* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ОЛЕФИНИРОВАНИЯ ТАКАИ

**Томс А.С., Беляев Е.С.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, г. Москва, 119071. E-mail: cronse@yandex.ru.*

Хлорофиллы и их производные широко используются в различных областях науки и техники, в том числе в медицинских и биологических исследованиях. Возможность тонкой настройки их фотофизических и фотохимических свойств за счет введения сопряженных с макроциклом заместителей и увеличения длины сопряженной цепи молекулы делает разработку новых методов модификации чрезвычайно актуальной задачей. Ранее нами было представлено региоселективное бромирование винильной группы метилового эфира пиррофеофорбида *a* [1], что позволило получить различные С3-замещенные производные с расширенной π-системой и улучшенными спектральными свойствами [2]. Однако, известно, что йод производные вступают в Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания значительно быстрее, чем их бром производные, и, как правило, обеспечивают более высокие выходы таких реакций, как Сузуки, Хека, Соногаширы и др. [3].

В связи с этим, нами был предложен новый подход к синтезу С3 – йодвинильного производного метилового эфира пиррофеофорбида *d*, который планируется в дальнейшем использовать как наиболее активный реагент в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания. Разработанный нами трехстадийный синтез заключался в стандартном окислении винильной группы с использованием системы  $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$  с последующим металлизированием ацетатом цинка и проведением реакции Такаи (схема 1). Предложенный подход значительно расширяет синтетические возможности по модификации винильной группы по сравнению с ранее известными методами.

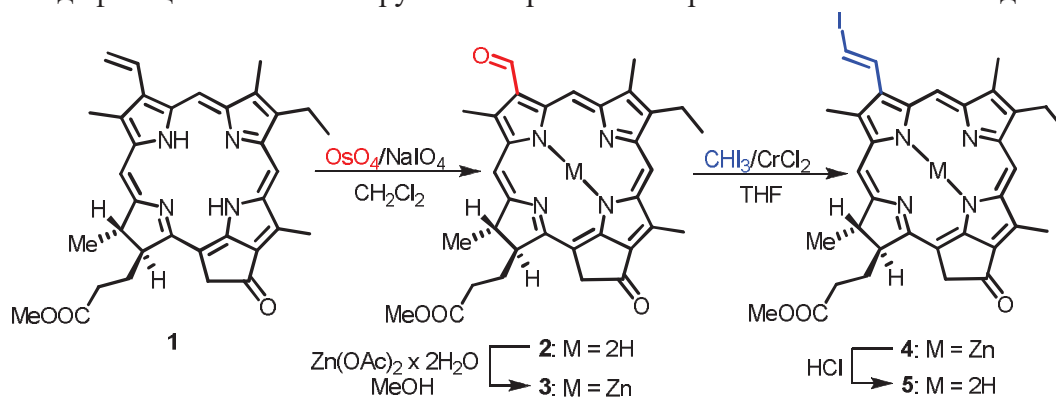


Схема 1. Синтез йодвинильного производного метилового эфира пиррофеофорбида *d*

Данная работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант МК-586.2022.1.3).

## Литература

- [1] Lonin I.S., Kuzovlev A.S., Belyaev E.S., Ponomarev G.V., Koifman O.I. and Tsivadze A.Yu. // J. Porphyrins Phthalocyanines. **2014**. 18. 123–128.  
 [2] Lonin I.S., Belyaev E.S., Tafenko V.A., Chernyshev V.V., Savinkina E.V., Ponomarev G.V., Koifman O.I. and Tsivadze A.Yu. // Macroheterocycles. **2015**. 8. 4. 366–370.  
 [3] Beletskaya I.P., Alonso F, Tyurin V.S. // Coordination Chemistry Reviews. **2019**. 385. 137–173.



# СИНТЕЗ ДИМЕРА $\beta$ -ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОПАЛЛАДИЯ, СВЯЗАННОГО БУТАДИЕНОВЫМ МОСТИКОМ

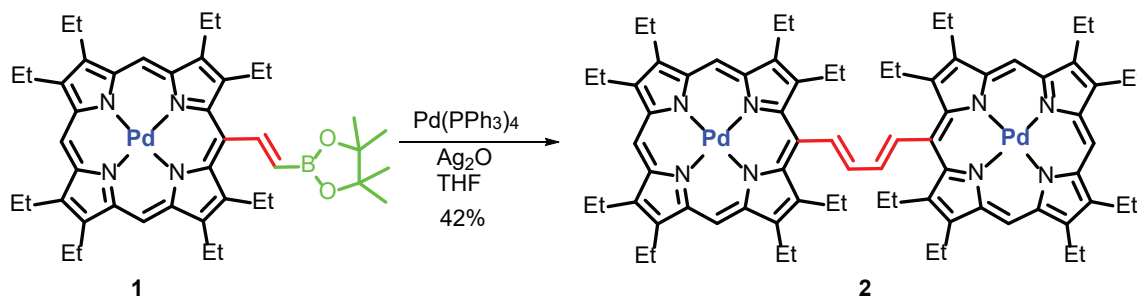
**Тюрин В.С., Орлова Е.А., Шкирдова А.О., Беляев Е.С., Замилацков И.А.**

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

*E-mail: vst-1970@mail.ru.*

Сопряженные биспорфирины интересны в качестве фотосенсибилизаторов для различных областей применения, поскольку обладают существенно модифицированными электронно-оптическими свойствами, в частности, батохромно смещенными полосами поглощения и повышенным коэффициентом экстинкции из-за расширенной цепи сопряжения. Особенно резко вырастает при сопряжении двух тетрапиррольных макроциклов сечение двухфотонного поглощения.

С целью получения порфиринового димера  $\beta$ -октаэтилпорфирина, связанного 1,3-бутадиенильным мостиком, нами была изучена реакция каталитического гомосочетания борил-этильного производного, которое было получено путем ранее разработанного нами катализируемого медью прямого C-H борилирования *мезо*-винилпорфирина [1]. Катализируемое палладием гомосочетание арил- и винил-производных борных кислот стало популярной альтернативой димеризации, основанной на реакциях Ульмана и Пшорра, катализируемых медью и другими переходными металлами. Используя этот подход, было осуществлено окислительное сочетание палладиевого комплекса *мезо*-(2-(пинаколборил)этинил)- $\beta$ -октаэтилпорфирина **1**, катализируемая комплексом тетраakis(трифенилфосфин)палладием при использовании оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  в качестве окислителя. В результате с выходом 42 % был получен соответствующий димерный продукт **2**.



В ЭСП полученного димера **2** наблюдается батохромное смещение полосы Soret на 9 нм, а Q-полос на 2-3 нм по сравнению с *мезо*-винилпорфириновым комплексом Pd. Таким образом, предложена методика получения тетрапиррольных димеров, связанных 1,3-бутадиенильным мостиком, которые представляют интерес в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов и сенсорных красителей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00903).*

## Литература

- [1] Belyaev E.S., Kozhemyakin G.L., Tyurin V.S., Frolova V.V., Lonin I.S., Ponomarev G.V., Buryak A.K., Zamilatskov I.A. Direct C-H borylation of vinylporphyrines via copper catalysis. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 1926–1932.

# РАЗРАБОТКА КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ, А ТАКЖЕ ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**Усанёв А.Ю.<sup>1</sup>, Савельева И.О.<sup>1</sup>, Шмиголь Т.А.<sup>2</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия.

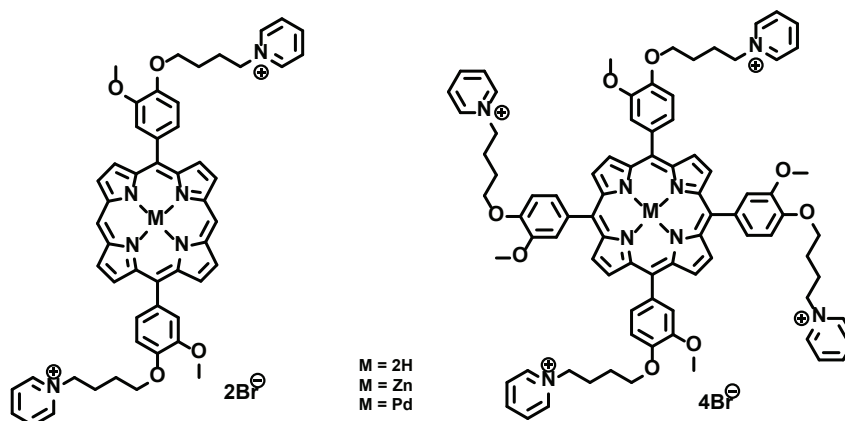
<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, Москва, Россия.

E-mail: alexey0usanev@gmail.com.

Золотистый стафилококк (*S. aureus*) входит в число наиболее распространённых бактерий, выработавших механизмы резистентности к существующим терапевтическим препаратам. Способность *S. aureus* образовывать биоплёнки является основным фактором замедления заживления инфицированных ран, что усложняет лечение заболеваний, вызванных данным патогеном. В связи с этим необходим поиск альтернативных методов лечения инфекционных заболеваний. Антимикробная фотодинамическая терапия (аФДТ) – метод, основанный на использовании нетоксичного хромофора – фотосенсибилизатор (ФС), который, при поглощении света, способен переводить молекулярный кислород в его активные формы.

В данной работе были получены катионные мезо-арилпорфирины типов *транс*-A2B2 и A4 и их комплексы с металлами (Zn(II), Pd(II)) в качестве новых ФС для аФДТ. Порфирины типа A2B2 получали с использованием дипирролилметана по методу МакДональда, а типа A4 – монопиррольной конденсацией по Линдсею, с последующей модификацией терминальных групп азотосодержащими гетероциклическими соединениями. Выходы целевых соединений составили 30-35%. Для целевых соединений были исследованы фотофизические и фотохимические свойства, а также фотодинамическая активность катионных ФС типа *транс*-A2B2 в отношении *S. aureus* (Sa78).

По результатам биологических испытаний было показано, что комплекс дикатионного порфирина с Zn(II) демонстрировал фотодинамическую инактивацию бактерий во всём диапазоне исследуемых концентраций в отличие от свободноосновного аналога.



Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (проект № 20-73-00286).

# СИНТЕЗ ГЕКСА(3,6-ГЕКСИЛ)ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА

**Филиппова Я.Е.<sup>1</sup>, Исляйкин М.К.<sup>1</sup>, Родригес-Моргадэ М.С.<sup>2</sup>, Торрес Т.<sup>2</sup>**

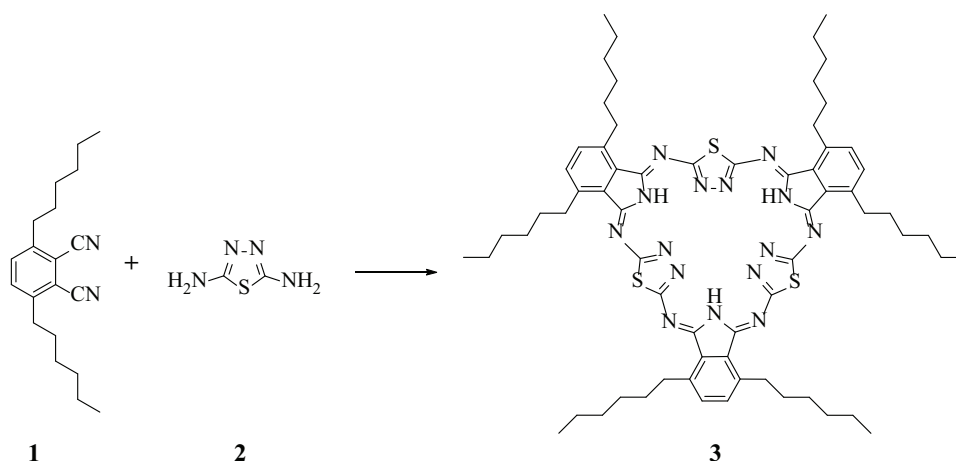
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

<sup>2</sup>Мадридский автономный университет, Мадрид, Испания.

E-mail: [filippova\\_yae@stud.isuct.ru](mailto:filippova_yae@stud.isuct.ru).

Шестизвенные макрогетероциклические соединения АВВАВВ-типа (*гемигексафрази-ны*, **Hhps**) имеют плоскостное строение макроциклического остова, а внутренний макроцикл содержит 30  $\pi$ -электронов, что отвечает правилу Хюккеля ( $4n+2$ ) [1]. Известно, что незамещенные **Hhps** плохо растворимы в большинстве органических растворителей, что затрудняет очистку и изучение их свойств. Вместе с тем включение алкильных цепочек в состав макроцикла будет способствовать устранению этого недостатка. Кроме того, установлено, что присутствие алкильных заместителей в положениях 3,6 фталоцианинов придает им интересные свойства – способность к самоорганизации молекул с образованием тонких пленок [2]. Поэтому целью настоящей работы является синтез гекса(3,6-гексил)гемигексафразиона (**3**).

Известно, что такие заместители создают стерические затруднения, а также проявляют электронодонорные свойства, что сопровождается понижением реакционной способности нитрилов. Поэтому синтез проводили в присутствии активатора – металлического натрия. Для чего 3,6-бис(гексил)фталодинитрил **1** и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол **2** растворяли в *n*-амиловом спирте. Реакционную массу в атмосфере аргона перемешивали при кипении до полного растворения исходных реагентов, после чего добавляли металлический натрий (мольное соотношение нитрил-натрий 1:0.5) и выдерживали в течение 24 часов. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении. Целевой продукт экстрагировали тетрагидрофураном через celite, промывали гексаном и метанолом. Выход **3** составил 21 %.



Соединение **3** охарактеризовано данными ИК, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, спектрами поглощения и флуоресценции.

## Литература

- [1] Исляйкин М.К., Койфман О.И., Торрес Т. Гемигексафразионы. Синтез и перспективы применения в качестве новых функциональных материалов. Гл. 7 в монографии «Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений» под ред. член-корреспондента РАН О.И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
- [2] Cook M.J. Properties of Some Alkyl Substituted Phthalocyanines and Related Macrocycles. *The Chemical Record*. 2002, 2, 4, 225–236.

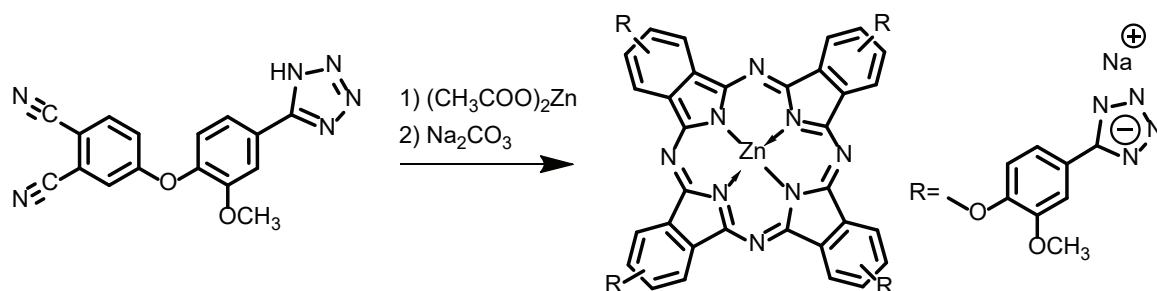
# СИНТЕЗ ТЕТРА НАТРИЕВОЙ СОЛИ ТЕТРАКИС[2-МЕТОКСИ-4-(-1H-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ФЕНОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА

**Хотянович Д.В., Зиминов А.В.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: dima\_hal@bk.ru.

Комплексы замещенных фталоцианинов широко применяются в качестве красителей, фотокатализаторов и фотополупроводников, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака благодаря уникальным фото-физико-химическим свойствам. Известно, что металлофталоцианины с биологически активными азотсодержащими гетероциклическими заместителями могут являться высокоэффективными фотосенсибилизаторами для ФДТ рака [1]. Ранее металлофталоцианины с тетразольными заместителями не были описаны, в связи с этим, синтез и исследование фотофизико-химических свойств таких комплексов весьма актуально.



Замещенный фталоцианин цинка был получен тетрамеризацией соответствующего фталонитрила в пентаноле с каталитической добавкой ДБУ. Водорастворимая форма фталоцианина цинка была получена обработкой содой в этаноле с общим выходом 47%. Были начато исследование фотофизико-химических свойств в ДМСО и воде (с добавкой 0,01% Тритон X-100). Закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается в диапазоне концентраций до  $11 \cdot 10^{-6}$  М для ДМСО и до  $14 \cdot 10^{-6}$  М в воде. Мы предполагаем, что введение метокси группы приводит к выводу плоскости заместителя из плоскости макрогетероцикла, что препятствует агрегации фталоцианина. Так, например, для фталоцианина цинка с *para*-расположением гетероцикла в заместителях соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера наблюдается до  $9 \cdot 10^{-6}$  М в воде [2]. Квантовый выход синглетного кислорода в ДМСО для анионного фталоцианина цинка составил 0,55. Таким образом, впервые синтезированный фталоцианин цинка с тетразолсодержащими заместителями может являться потенциальным фотосенсибилизатором ФДТ.

## 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**, V. 501, 119306.
- [2] Ziminov A.V., Maltsev V.K., Sherstyuk A.A., Vikenteva Yu.A., Seravin N.S., Ramsh S.M. Synthesis and Aggregation of Cationic Zinc and Magnesium Phthalocyanines Containing 4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy Groups // Rus. J. Gen. Chem., **2018**, V. 88(8). P. 1648.

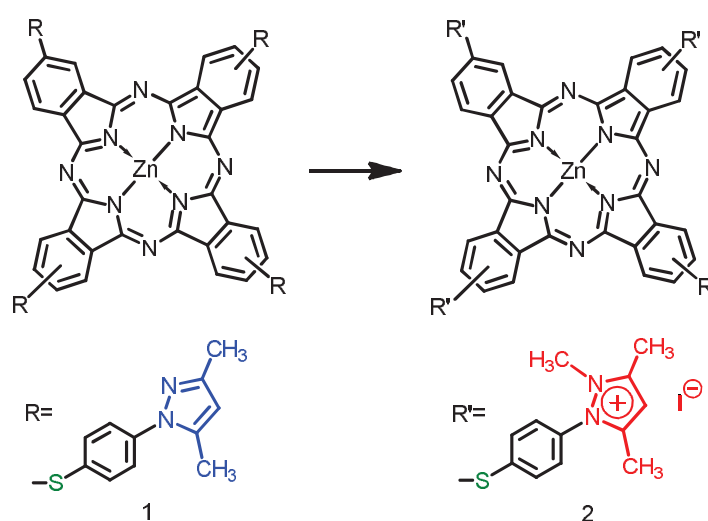
# THE NOVEL CATIONIC ZINC PHTHALOCYANINE WITH PYRAZOLE MOIETIES: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

**Khotianovich D.V., Sidunets Y.A.**

*Saint Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia.*

*E-mail: dima\_hal@bk.ru.*

Metal phthalocyanines are organic dyes having high thermal- and photostability and promising for application as photocatalysts, semiconductors, and photosensitizers for photodynamic cancer therapy. Substituted zinc phthalocyanines have intensive red-visible region absorption with high extinction coefficient, both high triplet quantum yields and high singlet oxygen quantum yields [1]. The synthesis of zinc tetrakis[(2,3,5-trimethyl-1*H*-pyrazol-1-ylum)phenylthio]phthalocyanine iodide (**2**) is reported for the first time in this work. The effect of the charge of complexes (non-quaternized ZnPc **1** and quaternized ZnPc **2**) on spectroscopic, photophysical and photochemical properties were studied. These zinc phthalocyanines exhibited relatively low fluorescence quantum yields in DMSO and especially aqueous media but produced good quantum yields of singlet oxygen yields in both DMSO (ZnPc **1** and **2**) and aqueous media (ZnPc **2**).



## References

- [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-1*H*-pyrazol-1-yl)phenyl moiety with different linker heteroatoms // *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, V. 501, 119306.

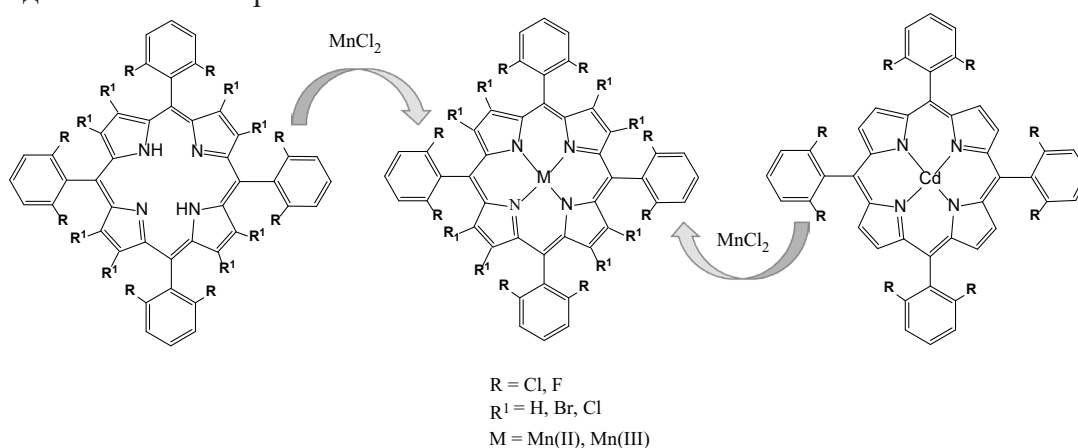
# ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ Cd(II)-КОМПЛЕКСОВ С ХЛОРИДОМ МАРГАНЦА(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

**Чицова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.**

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия.*

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

Марганецпорфирины являются эффективными биокатализаторами, переносчиками и молекулярными магнетиками. Они образуют нанопористые структуры, на основе которых могут быть созданы новые материалы.



С целью нахождения оптимальных условий синтеза комплексов марганца(II, III) с тетрапиррольными макроциклическими соединениями исследованы реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина, 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (ДМФА). *Орто*-замещенные марганецпорфирины синтезированы длительным кипячением соответствующих порфиринов с избытком  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА. С использованием реакции металлообмена Cd(II)-*мезо*-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина и Cd(II)-*мезо*-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина с катионом марганца(II) легко образуются соответствующие Mn(III)-порфирины. Показано, что *орто*-замещенные комплексы марганца(III) могут частично восстанавливаться в сильно координирующем растворителе основного характера – диметилформамиде. Полное восстановление Mn(III)  $\rightarrow$  Mn(II) наблюдается в щелочном ДМФА (с добавлением  $\text{NaOH}_{\text{тв}}$ ). При выделении Mn(II)-порфиринов из реакционной смеси наблюдается обратный процесс – окисление.

Реакции координации замещенных по пиррольным и фенильным кольцам порфиринов с хлоридом марганца в ДМФА протекают в мягких условиях с образованием смеси Mn(II) и Mn(III)- $\beta$ -октабром-*мезо*-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринов и Mn(II)- $\beta$ -октахлор-*мезо*-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектрофотометрическим методом изучены реакции металлообмена *орто*-замещенных Cd(II)-порфиринов и комплексообразования  $\beta$ -октабром-*мезо*-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина с хлоридом марганца в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры и предложены возможные схемы реакций. Обнаружено сильное влияние  $\beta$ - и *орто*-замещения на реакции комплексообразования и металлообмена изученных соединений.

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



# Содержание

## Пленарные доклады

<b>Белых Д.В., Патов С.А., Мальшакова М.В., Рочева Т.К., Старцева О.М., Худяева И.С., Груздев И.В.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MS-ESI В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВ .....	4
<b>Березин Д.Б., Кустов А.В., Моршнев Ф.К., Смирнова Н.Л., Зорин В.П., Зорина Т.Е., Кукушкина Н.В., Каримов Д.Р., Белых Д.В.</b> ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ФДТ И АФДТ .....	5
<b>Горбунова Ю.Г.</b> НЕОБЫЧНАЯ ХИМИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА .....	6
<b>Грин М.А.</b> ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРАПИЯ ПЛЮС ХИМИОТЕРАПИЯ, РАДИОНУКЛИДНАЯ ТЕРАПИЯ И ДИАГНОСТИКА: РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ .....	7
<b>Жабанов Ю.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	8
<b>Зенькевич Э.И.</b> МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ И НАНОАНСАМБЛЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ .....	9
<b>Зенькевич Э.И., Старухин А.С.</b> СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ И ОДИНОЧНЫХ НАНОАНСАМБЛЕЙ С ИХ УЧАСТИЕМ .....	10
<b>Исляйкин М.К., Иванов Е.Н., Койфман О.И., Конарев Д.В.</b> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ .....	11
<b>Красновский А.А., Бендикс А.С., Гончаров С.Е., Козлов А.С.</b> АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА. СРАВНЕНИЕ С ПОРФИРИНАМИ .....	12

<b>Kustov A.V., Berezin D.B., Koifman O.I., Morshnev Ph.K., Kukushkina N.V., Krest`yaninov M.A., Belykh D.V., Kustova T.V., Zorin V.P., Zorina T.E., Solomonova N.N., Lyalyakina E.V.</b> NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN PHOTSENSITIZER FOR ANTIMICROBIAL AND ANTITUMOR PHOTODYNAMIC THERAPY .....	13
<b>Лебедева Н.Ш.</b> ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ПАТОГЕНОВ .....	14
<b>Lomova T., Ovchenkova E., Bichan N., Motorina E.</b> THE PORPHYRIN SYSTEMS FOR PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER..	15
<b>Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.</b> ПОРФИРИН-СОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	16
<b>Погонин А.Е., Курочкин И.Ю., Постникова Д.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY .....	17

### Секционные доклады

<b>Антина Л.А., Калинкина В.А., Калягин А.А., Березин М.Б., Антина Е.В.</b> СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БОР(III)ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ .....	19
<b>Белых Е.С., Пылина Я.И., Старцева О.М., Белых Д.В.</b> ТЕМНОВАЯ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА .....	20
<b>Бирин К.П., Поливановская Д.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> ПОДХОДЫ К СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ .....	21
<b>Bondarenko S.D., Mikhina P.A., Balakina A.A., Tarakanov P.A., Mishchenko D.V.</b> LOW-SYMMETRY TRIBENZOPORPHYRAZINES: A PROMISING PLATFORM FOR THE CREATION OF THERANOSTIC AGENTS .....	22
<b>Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.</b> СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С АРИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	23
<b>Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОВЫХ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ .....	24

<b>Бычкова А.Н., Домарева Н.П., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.</b> ЗАМЕЩЕННЫЕ СЭНДВИЧ-ФТАЛОЦИАНИНЫ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОГРУППЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА .....	25
<b>Vu Thi Thao, Phan Tan Khanh, Bui Thi Thu Thuy, Nguyen Xuan Loc, Ha Thi Quyen, Nguyen Duc Cuong, Berezin D.V.</b> ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF HYBRID MATERIALS BASED ON WATER- SOLUBLE PORPHYRIN AND SILVER NANOPARTICLES .....	26
<b>Губарев Ю.А.</b> КОМПЛЕКСЫ БЕЛКОВ С МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: СВОЙСТВА, ВЛИЯНИЕ ФОТОВОЗДЕЙСТВИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ .....	27
<b>Данилова Е.А., Петухова Е.А., Суворова Ю.В.</b> ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ БИС(3-ИМИНОИЗОИНДОЛИН-1-ИЛИДЕНИМИНО)- АЗОЛОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ .....	28
<b>Дербенева П.Д., Кованова М.А., Вашурин А.С.</b> СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТЕТРАСУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ D-МЕТАЛЛОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ .....	29
<b>Дмитриенко А.А., Кройтор А.П., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫМИ N-ДОНОРНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ.....	30
<b>Догадаева С.А., Березин М.Б., Антипа Л.А., Антипа Е.В.</b> НОВЫЕ МОНОБРОМЗАМЕЩЕННЫЕ ВОДИРУ ЛЮМИНОФОРЫ КАК МОНОХРОМОФОРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ФДТ-АГЕНТОВ .....	31
<b>Дубинина Т.В., Белоусов М.С., Градова М.А.</b> МОНО И БИЯДЕРНЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ КАРБАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	32
<b>Дудкин С.В., Волошин Я.З.</b> ГИБРИДНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛО-(ПСЕВДО)КЛАТРОХЕЛАТНЫЕ ТРИС- А-ДИОКСИМАТЫ 3D-МЕТАЛЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ПУТИ СИНТЕЗА И СТРУКТУРА .....	33
<b>Ерзунов Д.А., Тонкова С.А., Вашурин А.С.</b> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАКИС- 4-[3/4-(3,4-ДИЦИАНОФЕНОКСИ)ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ .....	34

<b>Ерошин А.В., Отлёттов А.А., Жабанов Ю.А.</b> ЭЛЕКТРОННОЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА С ЦИНКОМ, КАДМИЕМ, АЛЮМИНИЕМ, ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, ТИТАНИЛОМ И ВАНАДИЛОМ.....	35
<b>Ибрагимова А.А., Коновалова Н.В., Масталиева В.А., Неплох В.В.</b> ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБКИХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН.....	36
<b>Иванова С.С., Рычихина Е.Д., Попов А., Стужин П.А.</b> КОМПЛЕКСЫ КОРРОЛАЗИНОВ И ПОРФИРАЗИНОВ С НЕМЕТАЛЛАМИ .....	37
<b>Ковкова У.П., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> АНАЛОГИ СУБФАЛОЦИАНИНА С УСИЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ.....	38
<b>Коробков С.М., Бирин К.П., Ходан А.Н.</b> ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНА А <sub>2</sub> ВС-ТИПА.....	39
<b>Кострова Е.А., Малясова А.С.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИФАЛОЦИАНИНАТОВ МАГНИЯ (II) И МЕДИ (II) .....	40
<b>Крот А.Р., Сергеева И.А., Фёдорова К.В., Тараканов П.А., Пушкарев В.Е.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ .....	41
<b>Кукушкина Н.В., Моршнева Ф.К., Березин Д.Б., Соломонова Н.Н., Лялякина Е.В., Кустов А.В.</b> ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ГРУППАМИ .....	42
<b>Курочкин И.Ю., Ольшевская В.А., Зайцев А.В., Гиричев Г.В.</b> ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРА(ФЕНИЛ/ПЕРФТОРФЕНИЛ)-ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II) .....	43
<b>Курьянова А.С., Савко М.А., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б.</b> ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОЙ ФАЗЕ .....	44
<b>Лазовский Д.А., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> ВЛИЯНИЕ ПИРАЗИНОВОГО АННЕЛИРОВАНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОРРОЛАЗИНОВ ФОСФОРА(V) .....	45

<b>Лебедев И.С., Мамардашвили Н.Ж.</b> АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫЕ ТРИАДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА ОЛОВА (IV): СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО- ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА .....	46
<b>Любимцев А.В., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Койфман О.И.</b> ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННЫХ <i>МЕЗО</i> -ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНОВ.....	47
<b>Мартынов А.Г., Синельщикова А.А., Бирин К.П., Киракосян Г.А., Ефимов Н.Н., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> КОНФОРМАЦИОННО-ПОДВИЖНЫЕ ТРЕХПАЛУБНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ КАК НОВЫЙ КЛАСС МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ .....	48
<b>Марфин Ю.С., Усольцев С.Д., Молачнов Е.Е., Меркушев Д.А., Бобров А.В., Ксенофонтова К.В.</b> СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИПИРРИНАТОВ БОРА .....	49
<b>Михеев И.А., Ягодин А.В., Синельщикова А.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> СИНТЕЗ НОВОГО КАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРАЗИНА КАК ОСНОВЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	50
<b>Мозгова В.А., Бичан Н.Г., Червонова У.В., Ксенофонтов А.А.</b> СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБАЗОЛ- ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ .....	51
<b>Моршнева Ф.К., Смирнова Н.Л., Каримов Д.Р., Кукушкина Н.В., Белых Д.В., Березин Д.Б., Кустов А.В.</b> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА.....	52
<b>Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Кузьмина Н.С., Янкович П., Федотова Е.А., Федоров А.Ю.</b> РАЗРАБОТКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОНЪЮГАТОВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И ТАРГЕТНОЙ ТЕРАПИИ .	53
<b>Островерхов П.В., Ростиашвили М.Г., Степанькова С.Н., Усачев М.Н., Плотникова Е.А., Плютинская А.Д., Панкратов А.А., Грин М.А.</b> РАЗРАБОТКА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И ХИМИО- ТЕРАПИИ .....	54

<b>Пахомов Г.Л., Рычихина Е.Д., Стужин П.А.</b> ЭТИОПОРФИРИН ХЛОРИДА ИНДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	55
<b>Петрова Д.В., Семейкин А.С., Любимова Т.В., Баянов Д.Д.</b> БИЛАДИЕНЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРФИРИНОИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ.....	56
<b>Петухова Е.А., Суворова Ю.В., Данилова Е.А., Муковоз П.П.</b> СИНТЕЗ И ПЕРВИЧНЫЙ ОТБОР БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИСАМИНОТИАДИАЗОЛОВ.....	57
<b>Погорилый В.А., Синицын И.Н., Ефимова В.И., Ховренков М.А., Плотникова Е.А., Плютинская А.Д., Панкратов А.А., Грин М.А.</b> СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИНОВ .....	58
<b>Поливановская Д.А., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> НОВЫЕ ДИКАТИОННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ .....	59
<b>Русанов А.И., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж.</b> ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ И QSPR .....	60
<b>Рычихина Е.Д., Иванова С.С.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ SI(IV) С ОКТАФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ .....	61
<b>Сарвин И.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.</b> СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРЕФЕРИЧЕСКИ И НЕПЕРЕФЕРИЧЕСКИ НИТРОФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЦИНКА.....	62
<b>Семейкин А.С., Койфман О.И.</b> СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ДИФТОРБОРАТОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ (BODIPY) .....	63
<b>Скворцов И.А., Никитин И.А., Ковкова У.П., Лазовский Д.А., Зайцев М.В., Чуфарин А.Е., Стужин П.А.</b> ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ НОВЫХ СУБ(АЗА)ФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА(III) С ПИРАЗИНОВЫМИ И 1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ..	64
<b>Starikov A.S., Dubinina T.V., Borodachev A.V., Pushkarev V.E.</b> CYCL[3.2.2]AZINES AS THE BASIS OF NEW MACROCYCLES AND BIOCOMPATIBLE FLUORESCENT DYES .....	65



<b>Стужин П.А.</b> ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ СУБФТАЛОЦИАНИНОВ .....	66
<b>Сырбу С.А., Киселёв А.Н., Лебедев М.А.</b> СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ RBD САЙТА S-БЕЛКА SARS-COV-267	
<b>Tarakanov P.A., Simakov A.O., Neganova M.E., Mischenko D.V., Bondarenko S.D., Mikhina P.A., Sergeeva I.A., Fedorova K.V., Krot A.R., Goryachev N.S., Kukharsky M.S., Pukhov S.A., Pushkarev V.E.</b> TRIBENZO-1,4-DIAZEPINOPORPHYRAZINES AS PERSPECTIVE PHOTOSENSITIZERS WITH BREAKDOWN OF THE KASHA-VAVILOV'S RULE .....	68
<b>Telegin F.Y., Marfin Yu.S.</b> SOLVATOCHROMISM OF THE FLUOROPHORES: NEW SEMIEMPIRICAL OBSERVATIONS IN STUDIES OF BODIPYS AND PORPHYRINS .....	69
<b>Tikhonov S., Demchuk N., Fadeeva A., Abramova O., Morozova N., Plutinskaya A., Pankratov A., Grin M.</b> BACTERIOCHLORINS MODIFIED BY ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AS COMBINED ACTION AGENTS .....	70
<b>Усольцев С.Д., Райтман О.А., Марфин Ю.С.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ BODIPY В РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ .....	71
<b>Фазлыева А.М., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИГИДРО-1Н-ДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ СИММЕТРИЧНОГО И НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ.....	72
<b>Шагалов Е.В., Калинина К.А., Киселёв А.Н., Майзлиш В.Е., Сырбу С.А.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ С-Н-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В РЯДУ ФТАЛОЦИАНИНОВ .....	73
<b>Шейнин В.Б., Куликова О.М., Койфман О.И.</b> РН-КОНТРОЛИРУЕМАЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА .....	74
<b>Шлыков И.В., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> ПОДХОД К ПОСТФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МОКП U10-66 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА.....	75
<b>Шремзер Е.С., Бирин К.П.</b> ПОРФИРИНЫ С РАСШИРЕННОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	76

**Стендовые доклады**

- Асонов А.М., Кострова Е.А., Малясова А.С.**  
СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ  
ФТАЛОНИТРИЛОВ .....78
- Белых Н.Д., Пушкарева Е.И., Пылина Я.И., Белых Е.С., Велегжанинов И.О.,  
Белых Д.В.**  
НОВЫЕ 1-АЛКОКСИ-2-ЙОД-ЭТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРОФИЛЛА А  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ МЕДИЦИНСКОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ.....79
- Бондарева Т.В., Золоткова С.М., Шухто О.В., Батов Д.В., Моршнев Ф.К.,  
Белых Д.В., Березин Д.Б.**  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ХЛОРИНОВОГО ТИПА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ  
ГРУППАМИ ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ФДТ .....80
- Волкова А.В., Лазовский Д.А., Стужин П.А.**  
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНА  
С ТРИБРОМИДОМ ФОСФОРА.....81
- Вьялкин Д.А., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю., Жабанов Ю.А.**  
КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-  
ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.....82
- Гилева Н.В., Тулаева Л.А., Белых Д.В.**  
ХЛОРИНЫ С ФРАГМЕНТОМ АЗОТИСТОГО ИПРИТА НА ПЕРИФЕРИИ  
МАКРОЦИКЛА .....83
- Gromova O.A., Maiorova L.A., Salnikov D.S., Gromov A.N., Koifman O.I.**  
BIOACTIVE VITAMIN B<sub>12</sub> HYDROPHOBIC DERIVATIVE: SELF-ASSEMBLY  
AT INTERFACES AND ANTIDOT ACTIVITY .....84
- Гуськов С.А., Кострова Е.А., Малясова А.С., Тихомирова Т.В.,  
Александрыйский В.В.**  
СИНТЕЗ 4-[(E)-(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФТАЛОНИТРИЛА .....85
- Дрондель Э.А., Моршнев Ф.К., Кустов А.В., Шухто О.В., Каримов Д.Р.,  
Березин Д.Б., Белых Д.В.**  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЯДА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ХЛОРИНОВОГО ТИПА СО СРЕДСТВАМИ  
АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ.....86
- Забалуева Я.А., Любимцев А.В., Сырбу С.А.**  
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОНЪЮГАТЫ ПОРФИРИНОВ С УГЛЕВОДАМИ .....87

<b>Зайцев М.В., Чуфарин А.Е., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ ФТОРЗАМЕЩЁННЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ С 1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ.....	88
<b>Зенькевич Э.И., Качан С.М.</b> СТРУКТУРА, СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОФИЗИКА НАНОАНСАМБЛЕЙ С УЧАСТИЕМ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	89
<b>Казарян К.Ю., Бычкова А.Н., Еремеев И.Е., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.</b> СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ В ЗАМЕСТИТЕЛИ АЗОГРУППЫ И АТОМЫ БРОМА .....	90
<b>Kalashnikov V.V., Pushkarev V.E.</b> 5-PHENYL- AND 5,10-DIPHENYLTETRABENZOPORPHYRINS AND THEIR “BENZYL ADDUCTS”: SYNTHESIS AND IDENTIFICATION.....	91
<b>Калягин А.А., Антипа Л.А., Березин М.Б., Антипа Е.В.</b> ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ДИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ $\text{VO}(\text{DIPY})$ .....	92
<b>Киселёв А.Н., Сырбу С.А., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Белянина Н.А., Широкова И.Ю., Ковалишена О.В.</b> КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ СТАФИЛОККОКОВ .....	93
<b>Кострова Е.А., Малясова А.С.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ МАГНИЯ (II) И МЕДИ (II) .....	94
<b>Кишалова М.В., Койфман М.О., Любимцев А.В.</b> ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИДРИРОВАННЫХ ИЗОМЕРНЫХ <i>МЕЗО</i> -ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНОВ .....	95
<b>Косов А.Д., Дубинина Т.В., Бурцев И.Д.</b> СИНТЕЗ НОВОГО ОКТАФЕНОКСИЗАМЕЩЕННОГО ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА ЦИНКА ПУТЕМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ .....	96
<b>Ерошин А.В., Кузьмин И.А., Коптяев А.И., Жабанов Ю.А.</b> СИНТЕЗ И СОСТАВ ПАРА КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА С ЦИНКОМ, КАДМИЕМ, ИНДИЕМ, ГАЛЛИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ.....	97
<b>Куликова О.М., Шейнин В.Б., Койфман О.И.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ С ПРЕПАРАТОМ ДЕРИНАТ® В СРЕДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА.....	98

<b>Kustov A.V., Kukushkina N.V., Solomonova N.N., Lyalyakina E.V., Berezin D.B.</b> PHOTOINACTIVATION OF NOSOCOMIAL ANTIBIOTIC RESISTANT BACTERIA WITH A NOVEL MONOCATIONIC CHLORIN .....	99
<b>Кустова Т.В., Печникова Н.Л., Березин Д.Б.</b> ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОНЬЮГАТА ХЛОРИНА $E_6$ С АКТИВНЫМ ФРАГМЕНТОМ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «ПРОСПИДИН» .....	100
<b>Кустова Т.В., Знойко С.А.</b> ЦИКЛИЧЕСКИЕ И НЕЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУАНАЗОЛА С 4,5-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОНИТРИЛАМИ .....	101
<b>Lomova T., Korolev V., Ramazanova A.</b> PARAMAGNETIC METAL PORPHYRINS. THE EFFECT OF THE ORGANIC ENVIRONMENT IN THE MAGNETOCALORIC BEHAVIOR .....	102
<b>Лоухина И.В., Старцева О.М., Белых Д.В.</b> ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ «СЛОИСТЫЙ СИЛИКАТ МАГНИЯ – ДИМЕРНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ХЛОРИНА $E_6$ » .....	103
<b>Мальшакова М.В., Расова Е.Е., Велегжанинов И.О., Белых Д.В.</b> НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРОФИЛЛА А С ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ .....	104
<b>Мальшакова М.В., Белых Д.В.</b> ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 15-КАРБОКСИ-13-АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА $E_6$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДИДА 2-ХЛОР-1- МЕТИЛПИРИДИНИЯ.....	105
<b>Медведева А.С., Матис М.Е., Агеева Т.А.</b> ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС ПОРФИРИНА – ДИНИТРИЛ АЗОБИСИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ» В РАСТВОРЕ.....	106
<b>Моисеева Е.О., Хан Ш.У., Косов А.Д., Трашин С.А., Дубинина Т.В.</b> СИНТЕЗ КОВАЛЕНТНЫХ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ФТАЛОЦИАНИНОВ $A_4$ И $A_3$ В ТИПА .....	107
<b>Монич С.В., Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Жданов А.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</b> СИНТЕЗ НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ГАДОЛИНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ .....	108
<b>Никитин И.А., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> КАМФОР-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГЕКСААЗАСУБФТАЛОЦИАНИН БОРА(III).....	109

<b>Новиков И.В., Александрийский В.В., Агеева Т.А.</b> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ КОМПЛЕКСОВ «ПОРФИРИН – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ» .....	110
<b>Petrova M.V., Maiorova L.A., Yanusova L.G., Astaf'ev S.B., Ageeva T.A., Koifman O.I.</b> COORDINATION REACTION OF PORPHYRINS WITH P4VP IN NANOSTRUCTURED MONOLAYERS AT THE AIR-WATER INTERFACE.....	111
<b>Пиголкина Н.А., Усольцев С.Д., Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Марфин Ю.С.</b> АНАЛИЗ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА В РАСТВОРАХ .....	112
<b>Pukharin K.S., Petrova M.V., Maiorova L.A., Lyubimtsev A.V., Koifman O.I.</b> NANOSTRUCTURES OF 5,10,15,20-TETRA(3-PYRIDYL)PORPHYRIN IN LAYERS AT THE WATER-AIR INTERFACE AND IN THIN FILMS.....	113
<b>Pushkarev V.E., Starikov A.S., Kazachenko V.P., Tolbin A.Yu.</b> A SIMPLE SYNTHETIC APPROACH TO SANDWICH PHTHALOCYANINATES OF RARE-EARTH ELEMENTS.....	114
<b>Рочева Т.К., Белых Е.С., Мальшакова М.В., Пылина Я.И., Белых Д.В.</b> СИНТЕЗ, ТЕМНОВАЯ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДНОГО ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX С ДВУМЯ ФРАГМЕНТАМИ ГАЛАКТОЗЫ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА .....	115
<b>Русанов А.И., Чижова Н.В., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж.</b> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРГАЛЛОГЕНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ .....	116
<b>Рыжов И.В., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.</b> МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ И ИХ ОКТАХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ С AL, GA, IN.....	117
<b>Старкова М.О., Ковкова У.П., Стужин П.А.</b> ХЛОРИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ СУБФАЛОЦИАНИНА: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	118
<b>Суворов Н.В., Медникова Е.А., Анисеев А.К., Соловьев Р.Н., Шопина Я.Г., Вайтман В.В., Васильев Ю.Л., Грин М.А.</b> РАЗРАБОТКА КАТИОННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГОСПИТАЛЬНЫХ ИНФЕКЦИЙ.....	119

<b>Сырбу С.А., Иванова Ю.Б., Плотникова А.О., Кузьмин И.А., Пуховская С.Г.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ТИА-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ.....	120
<b>Сырбу С.А., Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Семейкин А.С.</b> СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ ФОРМ САПФИРИНА С СИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМОЙ ЗАМЕЩЕНИЯ .....	121
<b>Tarakanova E.N., Tarakanov P.A., Simakov A.O., Pushkarev V.E., Konev D.V., Goncharova O.A., Slesarenko N.A., Stuzhin P.A.</b> INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN TETRADIAZEPINOPORPHYRAZINES: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY .....	122
<b>Tolbin A.Yu., Brel V.K., Pushkarev V.E.</b> A <i>CLAMSHELL</i> -TYPE BIS-PHTHALOCYANINE BEARING A PERIPHERAL CYCLOTRYPHOSPHASENE FRAGMENT .....	123
<b>Tyurin D.V., Rodzaevsky M.M., Maiorova L.A., Koifman O.I.</b> CATALYTIC ACTIVITY OF M-CARBIDODIMERIC IRON AND RUTHENIUM PORPHYRAZINATES IN SOLUTIONS AND THIN FILMS .....	124
<b>Фадеева Д.Н., Киселев А.Н., Камышан А.А., Зданович С.А., Тесакова М.В., Зайцева С.В., Сырбу С.А.</b> КООРДИНАЦИОННЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Н-БУТОКСИФОСФОРИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СУБСТРАТАМИ.....	125
<b>Филиппова Д.А., Николаева И.Ю., Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ У НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С AL, GA, IN.....	126
<b>Финогенов Д.Н., Копылова А.С., Жабанов Ю.А., Стужин П.А.</b> VOCL <sub>8</sub> TRUZRZ И TI OCL <sub>8</sub> TRUZRZ НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ .....	127
<b>Чуфарин А.Е., Скворцов И.А., Стужин П.А.</b> ФТОРИРОВАННЫЙ ДИЦИАНОПИРАЗИН – НОВЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ СИНТЕЗА АЗААНАЛОГОВ (СУБ)ФТАЛОЦИАНИНОВ .....	128
<b>Шиловская М.В., Матис М.Е., Венедиктов Е.А., Агеева Т.А.</b> СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.....	129



**Стендовые доклады****(заочное участие)**

- Белогорохов И.А., Белогорохова Л.И., Пушкарев В.Е.**  
СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА  
В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ  
НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ..... 131
- Белогорохов И.А., Белогорохова Л.И., Пушкарев В.Е.**  
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ  
В СРЕДНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ ..... 132
- Бортневская Ю.С., Савельева И.О., Иванцова А.В., Жданова К.А., Шмиголь Т.А.,  
Брагина Н.А.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОННЫХ  
МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ  
С БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ ..... 133
- Варламова Д.А., Коновалова Н.В., Родионов А.Н.**  
ФЕРРОЦЕНМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ:  
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ..... 134
- Иванцова А.В., Вяльба Ф.Ю., Захаров Н.С., Бортневская Ю.С.,  
Карпеченко Н.Ю., Брагина Н.А., Жданова К.А.**  
СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛОВ С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ..... 135
- Киселева А.Ю., Хотянович Д.В.**  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРИФЕРИЙНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОННЫХ  
ФТАЛОЦИАНИНОВ ИНДИЯ ХЛОРИДА ..... 136
- Киселева А.Ю.**  
СИНТЕЗ ПЕРИФЕРИЙНО ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ИНДИЯ  
ХЛОРИДА ПРИ ПОМОЩИ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ ..... 137
- Кройтор А.П., Мартынов А.Г., Синельщикова А.А., Горбунова Ю.Г.,  
Цивадзе А.Ю.**  
СИНТЕЗ АРИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ  
С ХИРАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОЛА ..... 138
- Лихонина А.Е., Брыксина Д.А., Мамардашвили Н.Ж.**  
ВЛИЯНИЕ ТРАНСАКСИАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ  
СВОЙСТВА Sn-ПОРФИРИНОВ ..... 139

<b>Маликова В.А., Вяльба Ф.Ю., Жданова К.А., Брагина Н.А.</b> СИНТЕЗ ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ .....	140
<b>Моисеева И.И.</b> СИНТЕЗ ТЕТРАКИС[2-(3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ФЕНИЛОКСИ] ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И ИНДИЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	141
<b>Томс А.С., Беляев Е.С.</b> СИНТЕЗ ЙОДВИНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПИРОФЕОФОРБИДА D С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ОЛЕФИНИРОВАНИЯ ТАКАИ.....	142
<b>Тюрин В.С., Орлова Е.А., Шкирдова А.О., Беляев Е.С., Замилацков И.А.</b> СИНТЕЗ ДИМЕРА В-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОПАЛЛАДИЯ, СВЯЗАННОГО БУТАДИЕНОВЫМ МОСТИКОМ.....	143
<b>Усанёв А.Ю., Савельева И.О., Шмиголь Т.А., Жданова К.А., Брагина Н.А.</b> РАЗРАБОТКА КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ, А ТАКЖЕ ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ .....	144
<b>Филиппова Я.Е., Исляйкин М.К., Родригес-Моргадэ М.С., Торрес Т.</b> СИНТЕЗ ГЕКСА(3,6-ГЕКСИЛ)ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА .....	145
<b>Хотянович Д.В., Зимин А.В.</b> СИНТЕЗ ТЕТРА НАТРИЕВОЙ СОЛИ ТЕТРАКИС[2-МЕТОКСИ-4-(1Н- ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ФЕНОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА .....	146
<b>Khotianovich D.V., Sidunets Y.A.</b> THE NOVEL CATIONIC ZINC PHTHALOCYANINE WITH PYRAZOLE MOIETIES: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICO- CHEMICAL PROPERTIES .....	147
<b>Чижова Н.В., Звезда С.В., Мамардашвили Н.Ж.</b> ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ Cd(II)-КОМПЛЕКСОВ С ХЛОРИДОМ МАРГАНЦА(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ .....	148

## Author's index

- Abramova O. 70  
Ageeva T.A. 111  
Astaf'ev S.B. 111
- Balakina A.A. 22  
Belykh D.V. 13  
Berezin D.B. 13, 26, 99  
Bichan N. 15  
Bondarenko S.D. 22, 68  
Borodachev A.V. 65  
Brel V.K. 123  
Bui Thi Thu Thuy 26
- Demchuk N. 70  
Dubinina T.V. 65
- Fadeeva A. 70  
Fedorova K.V. 68
- Goncharova O.A. 122  
Goryachev N.S. 68  
Grin M. 70  
Gromov A.N. 84  
Gromova O.A. 84
- Ha Thi Quyen 26
- Kalashnikov V.V. 91  
Kazachenko V.P. 114  
Khotianovich D.V. 147
- Koifman O.I. 13, 84, 111, 113, 124
- Konev D.V. 122  
Korolev V. 102  
Krest'yaninov M.A. 13  
Krot A.R. 68  
Kukharsky M.S. 68  
Kukushkina N.V. 13, 99  
Kustova T.V. 13  
Kustov A.V. 13, 99
- Lomova T. 15, 102  
Lyalyakina E.V. 13, 99  
Lyubimtsev A.V. 113
- Maierova L.A. 84, 111, 113, 124  
Marfin Yu.S. 69  
Mikhina P.A. 22, 68  
Mischenko D.V. 68  
Mishchenko D.V. 22  
Morozova N. 70  
Morshnev Ph.K. 13  
Motorina E. 15
- Neganova M.E. 68  
Nguyen Duc Cuong 26  
Nguyen Xuan Loc 26
- Ovchenkova E. 15
- Pankratov A. 70  
Petrova M.V. 111, 113  
Phan Tan Khanh 26
- Plutinskaya A. 70  
Pukharin K.S. 113  
Pukhov S.A. 68  
Pushkarev V.E. 65, 68, 91, 114, 122, 123
- Ramazanov A. 102  
Rodzaevsky M.M. 124
- Salnikov D.S. 84  
Sergeeva I.A. 68  
Sidunets Y.A. 147  
Simakov A.O. 68, 122  
Slesarenko N.A. 122  
Solomonova N.N. 13, 99  
Starikov A.S. 65, 114  
Stuzhin P.A. 122
- Tarakanova E.N. 122  
Tarakanov P.A. 22, 68, 122  
Telegin F.Y. 69  
Tikhonov S. 70  
Tolbin A.Yu. 114, 123  
Tyurin D.V. 124
- Vu Thi Thao 26
- Yanusova L.G. 111
- Zorina T.E. 13  
Zorin V.P. 13

## Авторский индекс

- Агеева Т.А. 106, 110, 129  
Акопова О.Б. 112  
Аксенова Н.А. 44  
Александрыйский В.В. 85, 110  
Аникеев А.К. 119  
Антина Е.В. 19, 31, 92  
Антина Л.А. 19, 31, 92  
Асонов А.М. 78
- Батов Д.В. 80  
Баянов Д.Д. 56  
Белогорохова Л.И. 131, 132  
Белогорохов И.А. 131, 132  
Белоусов М.С. 32
- Белых Д.В. 4, 5, 20, 52, 79, 80, 83, 86, 103, 104, 105, 115  
Белых Е.С. 20, 79, 115  
Белых Н.Д. 79  
Беляев Е.С. 142, 143  
Белянина Н.А. 93  
Бендикис А.С. 12  
Березин Д.Б. 5, 42, 52, 80, 86, 100  
Березин М.Б. 19, 31, 92  
Бирин К.П. 21, 39, 48, 59, 75, 76  
Бичан Н.Г. 51  
Бобров А.В. 49  
Бондарева Т.В. 80
- Бортневская Ю.С. 133, 135  
Ботнар А.А. 23, 25  
Брагина Н.А. 133, 135, 140, 144  
Брыксина Д.А. 139  
Бунин Д.А. 24, 108  
Бурцев И.Д. 96  
Бычкова А.Н. 25, 90
- Вайтман В.В. 119  
Варламова Д.А. 134  
Васильев Ю.Л. 119  
Вашурин А.С. 23, 25, 29, 34, 62, 90  
Вележанинов И.О. 79, 104

- Венедиктов Е.А. 129  
Волкова А.В. 81  
Волошин Я.З. 33  
Вьялкин Д.А. 82  
Вяльба Ф.Ю. 135, 140
- Гилева Н.В. 83  
Гиричев Г.В. 43  
Глаголев Н.Н. 44  
Гончаров С.Е. 12  
Горбунова Ю.Г. 6, 21, 24, 30, 48, 50, 59, 75, 108, 138  
Градова М.А. 32  
Грин М.А. 7, 54, 58, 119  
Груздев И.В. 4  
Губарев Ю.А. 27, 93  
Гуськов С.А. 85
- Данилова Е.А. 28, 57  
Дербенева П.Д. 29  
Дмитриева О.А. 60, 116  
Дмитриенко А.А. 30  
Догадаева С.А. 31  
Домарева Н.П. 25  
Дрондель Э.А. 86  
Дубинина Т.В. 32, 96, 107  
Дудкин С.В. 33
- Еремеев И.Е. 90  
Ерзунов Д.А. 34, 62  
Ерошин А.В. 35, 97, 117  
Ефимова В.И. 58  
Ефимов Н.Н. 48
- Жабанов Ю.А. 8, 35, 82, 97, 117, 127  
Жарникова Н.В. 112  
Жданова К.А. 133, 135, 140, 144  
Жданов А.П. 108
- Забалуева Я.А. 87  
Зайцев А.В. 43  
Зайцева С.В. 125  
Зайцев М.В. 64, 88  
Замилацков И.А. 143  
Захаров Н.С. 135  
Звезда С.В. 148  
Зданович С.А. 125  
Зенькевич Э.И. 9, 10, 89  
Зиминов А.В. 146  
Знойко С.А. 101  
Золоткова С.М. 80
- Зорина Т.Е. 5  
Зорин В.П. 5
- Ибрагимова А.А. 36  
Иванова С.С. 61  
Иванова Ю.Б. 120, 121  
Иванова С.С. 37  
Иванов Е.Н. 11  
Иванцова А.В. 133, 135  
Исляйкин М.К. 11, 145
- Казарян К.Ю. 82, 90  
Калинина К.А. 73  
Калинкина В.А. 19  
Калягин А.А. 19, 92  
Камышан А.А. 125  
Каримов Д.Р. 5, 52, 86  
Карпеченко Н.Ю. 135  
Качан С.М. 89  
Киракосян Г.А. 48  
Киселева А.Ю. 136, 137  
Киселев А.Н. 125  
Киселёв А.Н. 67, 73, 93  
Кишалова М.В. 95  
Ковалишена О.В. 93  
Кованова М.А. 29  
Ковкова У.П. 38, 64, 118  
Козлов А.С. 12  
Койфман М.О. 95  
Койфман О.И. 11, 16, 47, 63, 74, 98  
Конарев Д.В. 11  
Коновалова Н.В. 36, 134  
Коптяев А.И. 97  
Копылова А.С. 127  
Коробков С.М. 39  
Косов А.Д. 96, 107  
Кострова Е.А. 40, 78, 85, 94  
Красновский А.А. 12  
Кройтор А.П. 30, 138  
Крот А.Р. 41  
Ксенофонтов А.А. 51  
Ксенофонтова К.В. 49  
Кузьмина Н.С. 53  
Кузьмин И.А. 97, 120  
Кукушкина Н.В. 5, 42, 52  
Куликова О.М. 74  
Куликова О.М. 98  
Курочкин И.Ю. 17, 43  
Курьянова А.С. 44  
Кустов А.В. 5, 42, 52, 86  
Кустова Т.В. 100, 101  
Лазовский Д.А. 45, 64, 81
- Лебедева Н.Ш. 14, 93  
Лебедев И.С. 46  
Лебедев М.А. 67  
Лихонина А.Е. 139  
Лоухина И.В. 103  
Любимова Т.В. 56  
Любимцев А.В. 47, 87, 95  
Лялякина Е.В. 42
- Майзлиш В.Е. 73  
Маликова В.А. 140  
Мальшакова М.В. 4, 104, 105, 115  
Малясова А.С. 40, 78, 85, 94  
Мамардашвили Н.Ж. 16, 46, 60, 116, 139, 148  
Мартынов А.Г. 24, 30, 48, 50, 108, 138  
Марфин Ю.С. 49, 71, 112, 126  
Масталиева В.А. 36  
Матис М.Е. 106, 129  
Медведева А.С. 106  
Медникова Е.А. 119  
Меркушев Д.А. 49  
Михеев И.А. 50  
Мозгова В.А. 51  
Моисеева Е.О. 107  
Моисеева И.И. 141  
Молачнов Е.Е. 49  
Молчанов Е.Е. 126  
Монич С.В. 108  
Моршнева Ф.К. 5, 42, 52, 80, 86  
Муковоз П.П. 57
- Неплюх В.В. 36  
Никитин И.А. 64, 109  
Николаева И.Ю. 126  
Новиков И.В. 110  
Нючев А.В. 53
- Ольшевская В.А. 43  
Орлова Е.А. 143  
Островерхов П.В. 54  
Отвагин В.Ф. 53  
Отлётов А.А. 35
- Панкратов А.А. 54, 58  
Патов С.А. 4  
Пахомов Г.Л. 55  
Петрова Д.В. 56  
Петухова Е.А. 28, 57

- Печникова Н.Л. 100  
Пиголкина Н.А. 112  
Плотникова А.О. 120  
Плотникова Е.А. 54, 58  
Плютинская А.Д. 54, 58  
Погонин А.Е. 17  
Погорилый В.А. 58  
Поливановская Д.А. 21, 59  
Попов А. 37  
Постникова Д.А. 17  
Пуховская С.Г. 120, 121  
Пушкарева Е.И. 79  
Пушкарев В.Е. 41, 131, 132  
Пылина Я.И. 20, 79, 115
- Райтман О.А. 71  
Расова Е.Е. 104  
Родионов А.Н. 134  
Родригес-Моргадэ М.С. 145  
Ростиашвили М.Г. 54  
Рочева Т.К. 4, 115  
Русанов А.И. 60, 116  
Рыжов И.В. 117  
Рычихина Е.Д. 37, 55, 61
- Савельева И.О. 133, 144  
Савко М.А. 44  
Сарвин И.А. 62  
Семейкин А.С. 47, 56, 63, 121  
Сергеева И.А. 41  
Синельщикова А.А. 48, 50, 138  
Синицын И.Н. 58  
Скворцов И.А. 38, 45, 64, 72, 88, 109, 128  
Смирнова Н.Л. 5, 52
- Смирнова А.И. 112  
Соловьева А.Б. 44  
Соловьев Р.Н. 119  
Соломонова Н.Н. 42  
Старкова М.О. 118  
Старухин А.С. 10  
Старцева О.М. 4, 20, 103  
Степанькова С.Н. 54  
Стужин П.А. 37, 38, 45, 55, 64, 66, 72, 81, 88, 109, 118, 127, 128  
Суворова Ю.В. 28, 57  
Суворов Н.В. 119  
Сырбу С.А. 47, 67, 73, 87, 93, 120, 121, 125
- Тараканов П.А. 41  
Тесакова М.В. 125  
Тихомирова Т.В. 23, 25, 82, 85, 90  
Томс А.С. 142  
Тонкова С.А. 34  
Торрес Т. 145  
Трашин С.А. 107  
Тулаева Л.А. 83  
Тюрин В.С. 143
- Усанёв А.Ю. 144  
Усачев М.Н. 54  
Усольцева Н.В. 112  
Усольцев С.Д. 49, 112  
Усольцев С.Д. 71
- Фадеева Д.Н. 125  
Фазлыева А.М. 72  
Фёдорова К.В. 41
- Федоров А.Ю. 53  
Федотова Е.А. 53  
Филиппова Д.А. 126  
Филиппова Я.Е. 145  
Финогенов Д.Н. 127
- Хан Ш.У. 107  
Ховренков М.А. 58  
Ходан А.Н. 39  
Хотянович Д.В. 136, 146  
Худяева И.С. 4
- Цивадзе А.Ю. 21, 24, 30, 48, 50, 59, 75, 108, 138
- Червонова У.В. 51  
Чижова Н.В. 116, 148  
Чуфарин А.Е. 64, 88, 128
- Шагалов Е.В. 73  
Шейнин В.Б. 74, 98  
Шиловская М.В. 129  
Широкова И.Ю. 93  
Шкирдова А.О. 143  
Шлыков И.В. 75  
Шмиголь Т.А. 133, 144  
Шопина Я.Г. 119  
Шремзер Е.С. 76  
Шухто О.В. 80, 86
- Юрина Е.С. 93
- Ягодин А.В. 50  
Янкович П. 53