

КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ
ПО ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ
И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ХИМИИ

«НАУЧНЫЕ СТРАТЕГИИ БУДУЩЕГО»



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Казань, 28 октября - 1 ноября 2024 года

УДК 544.77:544.022.5:546:547:547.1

ББК 24.237:24.12:24.6:24.58

К 47

Кластер конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «НАУЧНЫЕ СТРАТЕГИИ БУДУЩЕГО» (с международным участием) (Казань, 2024): тезисы докладов. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2024. – 162 с.

В сборнике представлены тезисы докладов Кластера конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «НАУЧНЫЕ СТРАТЕГИИ БУДУЩЕГО» (с международным участием), включающего IV Научную конференцию «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» и VI Школу-конференцию для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы», который проходил в Казани с 28 октября – 1 ноября 2024 года.

Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

ISBN 978-5-6050079-2-0

© ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, 2024

© Макет, оформление Бурилов О.А., 2024

ОРГАНИЗАТОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук
Научный совет РАН по органической химии
Научный совет РАН по физической химии
Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ

Синяшин О.Г., академик РАН (Казань)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Карасик А.А., член-корр. РАН (Россия) – председатель
Захарова Л.Я., профессор (Россия) – председатель
Горбунова Ю.Г., академик РАН (Россия)
Горин Д.А., профессор (Россия)
Егоров М.П., академик РАН (Россия)
Жижин К.Ю., член-корр. РАН (Россия)
Иванов В.К., член-корр. РАН (Россия)
Кукушкин В.Ю., академик РАН (Россия)
Мионов В.Ф., член-корр. РАН (Россия)
Музафаров А.М., академик РАН (Россия)
Хуторянский В.В., профессор (Великобритания)
Сухоруков Г.Б., профессор (Великобритания)
Терентьев А.О., член-корр. РАН (Россия)
Трифонов А.А., член-корр. РАН (Россия)
Федюшкин И.Л., академик РАН (Россия)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

| | |
|---|----------------------------------|
| Карасик А.И. – ученый секретарь | Кашапов Р.Р. , к.х.н. |
| Васильева Э.А. , к.х.н. – ученый секретарь | Кузнецов Д.М. , к.х.н. |
| Андреева О.В. , к.х.н. | Кузнецова Д.А. , к.х.н. |
| Бабкин Р.А. | Кушназарова Р.А. , к.х.н. |
| Бекренев Д.Д. | Наумова О.Е. |
| Беленок М.Г. , к.х.н. | Никонова В.Ю. |
| Васильева Л.А. , к.х.н. | Разуваева Ю.С. , к.х.н. |
| Валеева Ф.Г. , к.х.н. | Романова Э.А. |
| Гаврилова Е.Л. , д.х.н. | Сахапов И.Ф. , к.х.н. |
| Гайнанова Г.А. , к.х.н. | Стрельник И.Д. , к.х.н. |
| Гафуров З.Н. , к.х.н. | Торопчина А.В. , к.х.н. |
| Даянова И.Р. , к.х.н. | Фазлеева Р.Р. , к.х.н. |
| Жильцова Е.П. , к.х.н. | Хризанфоров М.Н. , к.х.н. |
| Иванова Н.И. | Якупов А.М. |



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

CHIRAL SUPRAMOLECULAR HYDROGELS

Chuanliang Feng

*Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China
200240, China, Shanghai, Minhang District, 800 Dongchuan RD.
clfeng@sjtu.edu.cn*

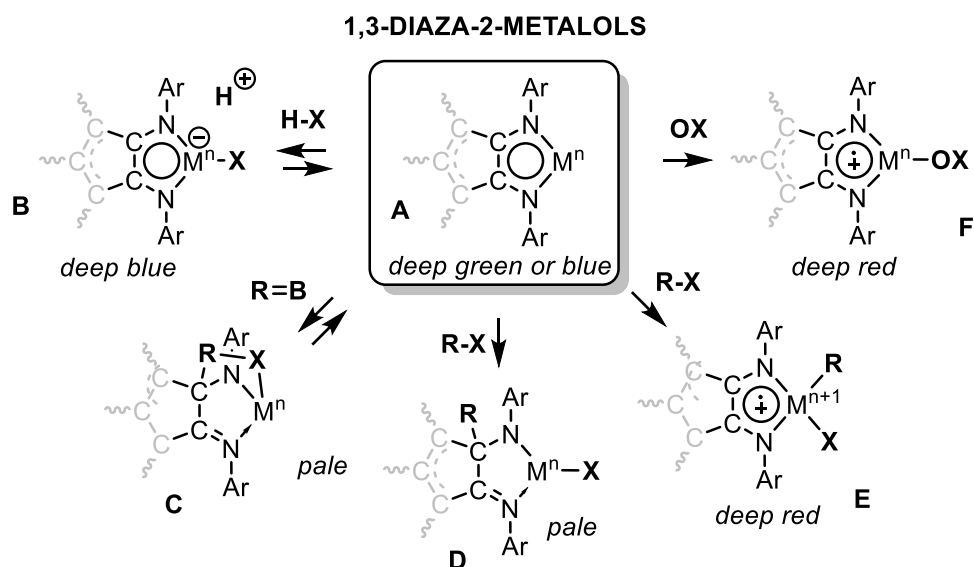
Human tissues are mainly composed of fiber structures with chiral spiral characteristics. Chirality is a mirror image of each other but cannot overlap, such as collagen, enzymes, proteins, etc., which directly affect the normal physiological functions of the human body. Research has shown that abnormalities in chiral characteristics can directly lead to the occurrence of some major diseases. Adhering to the orderly assembly of chiral molecules in living organisms, reproducing the fine configuration of natural chiral structures, and inheriting the biological properties of chiral structures will bring revolutionary innovation breakthroughs to biomedical materials, but it is also a challenge. Researchers have focused on the biomimetic and preparation of chiral structures, but how to construct chiral structures from the molecular level still faces great challenges. The fundamental reason is the design of chiral molecules, precise regulation of chiral structures, and unclear biological properties of chiral structures. Based on this, the research group proposed a chiral molecule design principle for long-range ordered directional assembly, clarified its efficient self-assembly mechanism, and prepared highly symmetrical chiral supramolecular structures. 2) The precise construction and regulation of the chiral structure of the hydrogel fiber have been realized, and the problem of chirality transfer from the molecular level to the micro nano level has been solved. 3) We were the first to discover and reveal the laws and mechanisms of chiral structure regulation of cell adhesion and proliferation, as well as induction of directed differentiation of stem cells, and developed chiral biomaterials that can promote wound healing.

1,3-DIAZA-2-METALOLS – A UNIQUE CLASS OF ORGANIC HETEROCYCLES

Fedushkin I.L.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS,
Tropinina 49, Nizhny Novgorod, 603950, Russia
e-mail: igorfed@iomc.ras.ru*

A two-electron reduction of diazadienes, $\text{ArN}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{NAr}$, by metals (e.g. Li, Mg, Al, Ga, Sn) affords five-membered metal-nitrogen heterocycles – 1,3-diaza-2-metalols (DAMs). Conjugation of p_z orbitals of all five atoms in the cycles in these compounds provides for the formation of a π system. The properties of DAMs differ significantly of those of acyclic metal bisamides, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{M}$, as well as of metal-free imidazols. In contrast to the former ones, all the DAMs (structural types A, B, E and F) are intensively colored; their solutions absorb in different regions of a visible spectrum. Some of them, as for instance E and F, reveal also absorption in the IR region. 2+4 (Cyclo)addition reactions destroy the conjugation within the cycles and, as the consequence, affords pale products C and D.



Involvement of the metal orbitals in the formation of HOMO in DAMs causes an increase of HOMO energy and, as a consequence, leads to a lowering of the DAMs ionization potential. Therefore all the DAMs represent highly reactive species that are reactive even towards inert molecules such as CO_2 .

The study has been supported by the Russian Science Foundation, project 24-13-00369.

ELECTROLUMINESCENT CLUSTERS: FILLING THE GAP

Hui Xu^{1*}, Jianan Sun¹, Nan Zhang¹, Ying Li¹, and Xiaojun Zhang¹

¹*School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, P. R. China, Tel.:86-451-86604764, E-mail: hxu@hlju.edu.cn*

CuI clusters are emerging as one kind of luminescent materials holding a promising for diverse optoelectronic applications. However, their cluster-centered triplet excited states (³CC) render nonradiation, therefore, reducing luminescent efficiencies. It is shown that charge transfer state properties of the clusters are crucial for improving excited-energy harvesting.^[1]

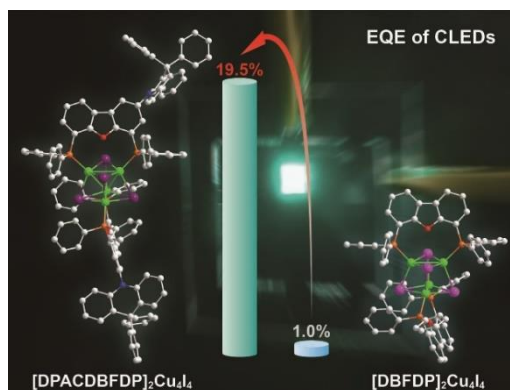


Fig. 1. Comparison on structures and external quantum efficiencies of biposphine chelated Cu₄I₄ clusters

Our group have reported a series photoluminescent (PL) and electroluminescent (EL) Cu₄I₄ cubes and gold/silver clusters, which realized top-rant quantum efficiencies.^[2] Through introducing donor groups in organic ligands to enhance ligand-centered excited states, we realized the first cluster-based sky-blue-emitting device with the record-high luminance and external quantum efficiency up to ~7000 nits and ~8%, respectively.^[2a] It is shown that the electron-donating effect of donor groups can enhance ligand-centered charge transfer and locally excited states, and thoroughly suppress cluster-centered excited states through delocalizing the molecular transition orbitals from cluster unit to ligand. Recently, we reported two biposphine chelated Cu₄I₄ clusters with asymmetric modification and electron-donating effect of acridine groups, leading to iodine-to-ligand charge transfer (ILCT) predominant excited states of the clusters, which feature thermally activated delayed fluorescence (TADF) with markedly improved singlet radiative rate constants and reduced triplet nonradiative rate constants.^[3] As a result, in comparison to parent cluster, acridine-modified [DPACDBFDP]₂Cu₄I₄ achieved 16-fold increased PL (81%) and 20-fold increased EL (19.5%) quantum efficiencies. With the host engineering, the efficiencies can be further improved to the theoretical limit of ~30%.^[4] These results made CLEDs reaching the state-of-the-art performance of all kinds of light-emitting diode technologies.

REFERENCES

1. a) Xie M., Han C., Zhang J., Xie G. and Xu H., *Chem. Mater.* 2017, 29, 6606-6610; b) Zhang X. and Xu H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202317597.
2. a) Xie M., Han C., Liang Q., Zhang J., Xie G. and Xu H., *Sci. Adv.* 2019, 5, eaav9857; b) Ni J., Zhong C., Li L., Su M., Wang X., Sun J., Chen S., Duan C., Han C. and Xu H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202213826; c) Zhang J., Xie M., Xin Y., Han C., Xie L., Yi M. and Xu H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 24894-24900.
3. Zhang N., Hu H., Qu L., Huo R., Zhang J., Duan C., Meng Y., Han C. and Xu H., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 6551-6557.
4. a) Zhang N., Li Y., Han S., Wei Y., Hu H., Huo R., Duan C., Zhang J., Han C., Xie G. and Xu H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202305018; b) Zhang N., Qu L., Dai S., Xie G., Han C., Zhang J., Huo R., Hu H., Chen Q., Huang W. and Xu H., *Nat Commun* 2023, 14, 2901.

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (92061205).

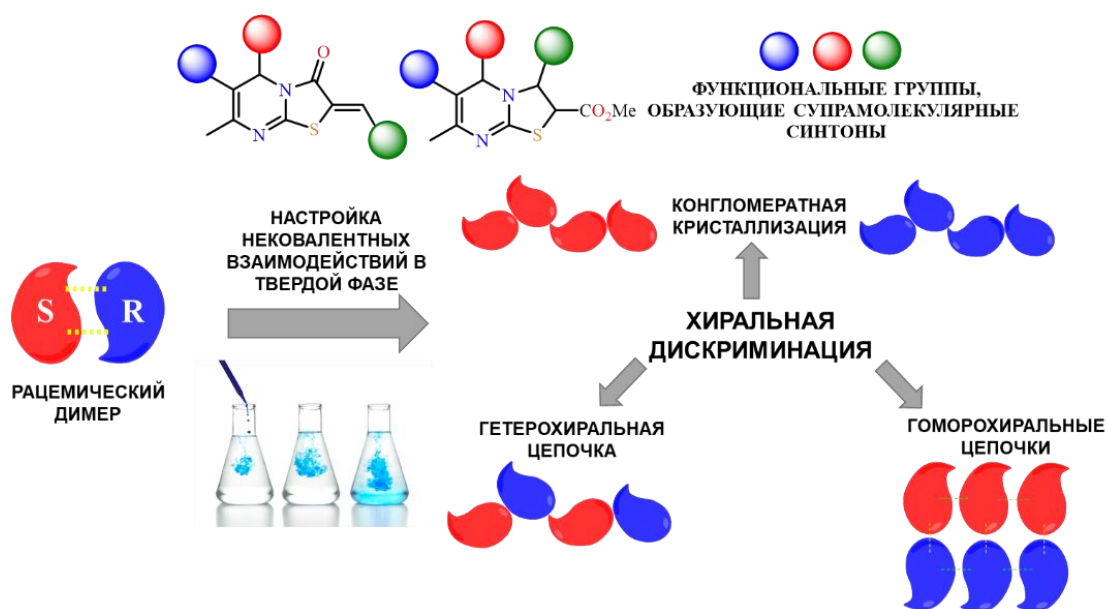
ХИРАЛЬНАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Антипин И.С., Овсянников А.С., Агарков А.С., Соловьева С.Е., Литвинов И.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 42008 Казань Академика Арбузова 8.
e-mail: iantipin54@yandex.ru*

На примере производных метациклофанов и тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов продемонстрирована возможность осуществления абсолютного асимметрического супрамолекулярного синтеза в кристаллической фазе за счет настройки нековалентных межмолекулярных взаимодействий, которая приводит исключительно к образованию оптически активных продуктов из ахиральных или рацемических прекурсоров.

Предложен иерархический подход дизайна супрамолекулярных синтонов на основе тиазолопиримидинов с целью реализации хиральной дискриминации в кристаллической фазе, в том числе конгломератной кристаллизации.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА В СИНТЕЗЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Жижин К.Ю.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 31.
zhizhin@igic.ras.ru*

Кластерные анионы бора являются представителями пространственно ароматических соединений, чем обуславливаются их уникальные свойства – высокая стабильность, химическая устойчивость и низкая токсичность. Способность данных соединений вступать в реакции замещения атомов водорода позволяет селективно получать замещенные производные с различным числом и типом функциональных групп.

Важным направлением в создании новых эффективных препаратов для БНЗТ является разработка методов доставки препаратов, в том числе с использованием наноразмерных структур в качестве носителей. Нами были разработаны методы синтеза золотых наночастиц, стабилизированных замещенными клозо-боратными анионами с серосодержащими функциональными группами (замещенные аминотиолы с различной длиной спейсера, производные серосодержащих природных аминокислот). Синтез AuNPs может быть осуществлен непосредственно из соединений золота(III) путем восстановления их кластерными бора, так и из наночастиц золота полученных методом лазерной абляции с последующей стабилизацией клозо-боратными лигандами.

Для повышения эффективности доставки наночастиц в клетки опухолей могут применяться векторные лиганды. В рамках работ был синтезирован ряд конъюгатов клозо-додекаборатного аниона и производных аминокислот, содержащих аминогруппу в боковой цепи (диаминобутановая кислот, орнитин, лизин). Данные производные содержат набор ключевых функциональных групп, распознаваемых центрами связывания белков-мишеней, гиперэкспрессируемых в клетках различных видов опухолей, в частности белка-транспортера LAT1. Для полученных производных была изучена острая токсичность и определена селективность накопления препарата в опухолевых тканях.

В качестве материалов, способных обеспечить биологическую защиту пациентов и медицинского персонала при реализации технологии ¹⁰B-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей в условиях клиники, были разработаны различные виды материалов, содержащие кластеры бора в качестве носителя ядер с высокими значениями сечения захвата нейтронов. Например, нами, совместно с коллективом возглавляемым чл.-корр. РАН В.К. Ивановым, были получены замещенные клозо-декабораты амидинового типа с пendantsными силоксановыми группами и разработаны методы получения борсодержащих ультралегких материалов за счет иммобилизации кластерных соединений бора в аэрогелевых матрицах SiO₂. Такие материалы обладают высокой удельной поверхностью (~750 м²/г) и пористостью (~95%), а благодаря высокому содержанию бора (до ~1,2 мольных %) аэрогелевый материал они показывают высокую способность к захвату тепловых и эпитепловых нейтронов, превосходящую известные полимерные аналоги.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00295.

ЭНЗИМОПОДОБНЫЕ НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31
van@igic.ras.ru*

Одним из наиболее интересных и необычных проявлений биологической активности неорганических наноматериалов является их способность проявлять каталитическую активность в ряде биохимических процессов, обычно катализируемых природными ферментами (оксидоредуктазами, фосфатазами и т.д.). Открытие фермоподобной активности наноматериалов (благородных металлов, оксидов переходных и редкоземельных элементов, углеродных наноматериалов) позволило выделить их в обширный класс биомиметиков, которые получили название «нанозимы» (нанозимы). Важнейшими достоинствами нанозимов перед природными ферментами являются их способность к длительному сохранению высокой каталитической активности, низкая чувствительность к условиям окружающей среды (температура, водородный показатель и др.), а также относительно низкая стоимость производства. Перспективы практического использования нанозимов связывают с созданием на их основе принципиально новых терапевтических и профилактических препаратов, например обеспечивающих возможность регулирования редокс-гомеостаза в живых системах (отдельных клетках, тканях, органах и организмах). Большой интерес вызывает также возможность использования нанозимов в медико-биологических исследованиях, в т.ч. в иммуноферментном анализе, для мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды и т.д.

Доклад сфокусирован на одном из наиболее ярких представителей нанозимов – нанокристаллическом диоксиде церия – и касается достижений последних лет в области разработки методов направленного синтеза материалов на его основе, установления механизмов их формирования при получении методами «мягкой химии», анализа проявлений размерного эффекта, а также установления особенностей его взаимодействия с живыми системами, включая проблемы токсичности и способности выступать в качестве миметиков оксидоредуктаз и фосфатаз. В основе доклада лежат результаты исследований, проводящихся на протяжении последних 20 лет на базе ИОНХ РАН в рамках сотрудничества консорциума научных организаций химического, материаловедческого, биологического и физического профиля. Рассмотрены практические аспекты наноматериалов на основе диоксида церия – разработка технологических методов их получения, возможность создания композиций с фото- и радиопротекторными свойствами, противовирусных и антибактериальных препаратов, также материалов для терапии ран различной этиологии. Особое внимание уделено проблеме получения наноматериалов на основе CeO_2 с контролируемой фермоподобной активностью, а также анализу факторов, которые ее определяют, включая размерный фактор, степень гидроксильности поверхности наночастиц и их лигандное окружение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 24-13-00370.

СТЭКИНГ В ОРГАНИЧЕСКОЙ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кукушкин В.Ю.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7-9-11, 199034 Санкт-Петербург
e-mail: v.kukushkin@spbu.ru*

Нековалентные аттрактивные взаимодействия между любыми органическими и/или металлоорганическими планарными системами составляют значительную часть общего спектра нековалентных взаимодействий. Эти межмолекулярные взаимодействия (так называемый π -стэкинг) активно изучаются благодаря их роли в дизайне функциональных материалов, включая полимерные системы, и синтезе фармацевтически значимых соединений, а также из-за их функционирования в целом ряде каталитических реакций и участия в процессах молекулярного распознавания.

Стэкинг приводит к прямому взаимодействию типа «лицом к лицу» или незначительно параллельно-смещённому расположению плоскостей взаимодействующих π -систем. Существует несколько подходов к пониманию причин возникновения стэкинга, которые по-разному объясняют природу коллективных взаимодействий. Одни исследователи считают, что основными факторами, определяющими взаимодействия между плоскостями, являются электростатические силы; кто-то придерживается мнения, что основными являются дисперсионные силы, а другие, – что основной вклад вносят обменно-отталкивающие эффекты. Однако накапливающиеся данные свидетельствуют о том, что сила стэкинга определяется совокупностью этих факторов, вклад каждого из которых кардинально зависит от природы взаимодействующих компонентов.

В подавляющем большинстве исследований в качестве компонентов π -стэкинга применяются ароматические соединения, в то время как гибриднему стэкингу, который реализуется между органическими и металлоорганическими или органическими и неорганическими плоскостями, уделяется очень мало внимания.

В представленном материале будут систематизированы работы научной группы докладчика, посвящённые органо–неорганическому стэкингу, данные по дихотомии сил коллективного удерживания плоских систем, а также влиянию стэкинга на фотофизические свойства плоских металлосодержащих эмиттеров. Будут приведены свидетельства того, что в стэкинг ошибочно включают взаиморасталкивающие плоские системы. Существование таких систем определяется эффектом кристаллической упаковки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ СЕРЕБРА – САМООРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ДИНАМИКА В РАСТВОРЕ

Соколов М.Н.¹, Абрамов П.А.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
caesar@niic.nsc.ru

Серебро является одним из наиболее своеобразных элементов периодической системы. Химия Ag(I) весьма ограниченно напоминает химию других элементов 11 группы – Cu(I) и Au(I), а в ряде аспектов схожа с химией щелочных металлов или Tl(I). Фундаментальные понятия координационной химии, такие как координационное число или определенная координационная геометрия, в случае Ag(I) оказываются весьма размытыми. Наряду с выраженной тенденцией к координации по атомам азота, серы или фосфора, ионы Ag(I) выказывают определенную оксофильность, наряду с тенденцией к координации π -связей и образованию специфических аргентофильных (Ag(I)-Ag(I)) взаимодействий. При этом координационная сфера Ag(I) весьма лабильна, что приводит к эволюции комплексов в растворе и даже к структурным перестройкам в кристаллах первоначально образовавшихся метастабильных фаз.

В представленном докладе рассмотрены вопросы координации ионов Ag(I) молекулами полярных растворителей, в том числе образование полиядерных агрегатов. Обсуждаются примеры комплексов Ag(I) с относительно высокими координационными числами и неправильными координационными полиэдрами. Для адекватного описания координации предложено использовать понятия первичной и вторичной координационной сферы и координационного числа. Среди ацетиленидов серебра изучены координационные полимеры на основе депротонированного по ацетиленидному углероду пропаргилового спирта, при этом обнаружена эволюция образующихся в системе гидроксиметилацетиленидов серебра со временем с последовательным образованием нескольких метастабильных фаз. С использованием техники HPLC-ICP-AES и препаративных методов изучена самосборка тиолатных кластеров серебра в системе $\text{AgS}^t\text{Bu} - \text{AgNO}_3$; изучены взаимные переходы образующихся тороидальных кластеров $\{\text{Ag}_{20}\}$ и $\{\text{Ag}_{19}\}$. Рассмотрены особенности аргентофильных взаимодействий в структурах комплексов фтортиолатов AgSAr_f с пиридинами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чупина А.В., Мухачева А.А., Абрамов П.А., Соколов М.Н. *Ж. структ. химии*, 2020, 61, 315-324.
2. Chupina A.V., Shayapov V.R., Novikov A.S. et al. *Dalton Trans.* 2020, 49, № 5. 1522-1530.
3. Chupina A.V., Korolkov I.V., Abramov P.A., Sokolov M.N. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 3666-3672.
4. Chupina A.V., Yanshole V.V., Sulyaeva V.S., Kokovkin V.V., Abramov P.A., Sokolov M.N. *Dalton Trans.* 2022, 51, 705-714.
5. Komlyagina V.I., Romashev N.F., Kokovkin V.V. et al. *Molecules*, 2022, 27, 6961.
6. Volchek V.V., Berezin A.S., Sokolov M.N., Abramov P.A. *Inorganics*, 2022, 10, 225.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00319.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ: СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ

Федин В. П.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, д. 3.
cluster@niic.nsc.ru*

Исследование металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из самых динамичных и «горячих» областей современной химической науки. Для дальнейшего совершенствования и улучшения функциональных свойств материалов на основе МОКП необходимы новые подходы к дизайну пористых структур, основанные на глубоком понимании природы адсорбционных центров, специфики межатомных взаимодействий между стенками нанопористого сорбента и конкретным субстратом и динамического структурного отклика сорбента при его заполнении молекулами «гостя». Фундаментальной научной проблемой является создание научных основ структурной химии соединений включения на основе МОКП с целью разработки нового поколения микро- и мезопористых высокоэффективных и высокоселективных сорбентов, высокочувствительных люминесцентных сенсоров, а также для установления потенциала пористых МОКП как наноконтейнеров для проведения высокоселективных химических превращений. Рентгеноструктурный анализ, в том числе с использованием синхротронного излучения, а также квантово-химические расчеты позволяют получить детальную информацию о взаимодействии гость-хозяин и о структурно-динамических аспектах, напрямую связанных с формированием функциональных свойств. На основе полученных экспериментальных данных предложены механизмы взаимодействия гостевых молекул с пористыми матрицами и предложены пути целенаправленной модификации и улучшения функциональных свойств пористых МОКП. Так, контролируя размер и форму полостей/каналов в структуре можно добиться селективного протекания реакций с образованием уникальных продуктов, которые трудно или невозможно получить в других условиях. В докладе будут представлены и обсуждены наши экспериментальные результаты, полученные в последнее время [1-5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Burlak P.V., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Fedin V.P. *CrystEngComm.*, 2024, DOI 10.1039/D4CE00573B.
2. Burlak P.V., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Fedin V.P., *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 18087-18097.
3. Demakov P.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Chem. Commun.* 2023, 59, 9380.
4. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Chem. Eng. J.*, 2023, 453, 139642.
5. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. *J. Mat. Chem. C*, 2022, 10, 5567.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20087.



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

FUNDAMENTAL ASPECTS OF AGROBIOLOGY AND BREEDING: CURRENT DIRECTIONS AND FINDING SOLUTIONS

Ponomareva M.L.^{1,2}, Ponomarev S.N.¹

¹ *Tatar Scientific Research Institute of Agriculture, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420059, Russia, Kazan, Orenburgskii trakt, 48*

E-mail: smponomarev@yandex.ru

² *Kazan (Volga Region) Federal University, 420008, Russia, Kazan, 18, Kremlyovskaya street*

E-mail: MLPonomareva@kpfu.ru

Providing food for a growing population in the face of climate change and stricter agrochemical regulations is a complex task that requires the collaboration of scientists from many natural science disciplines and the synergy of research and innovation. Agrobiolgy and plant breeding are key sciences for food security and agricultural sustainability.

Plant breeding largely determines the guidelines and targets for the development of agricultural production and the sustainability of the agri-food industry as a whole. Initially, breeding was based on the creation of plants with improved characteristics (yield, resistance to diseases, drought and other stresses). Today, the concept of breeding has structurally changed from the trivial application of genetic principles and methods to develop varieties and hybrids to an activity that combines molecular breeding using DNA markers to accelerate selection, genomic breeding to analyze data and predict phenotype, marketing strategies and intellectual property protection. Other current trends include genome editing technologies (CRISPR/Cas9) and the development of genetically modified plants with improved traits.

The development of biodiversity management systems, minimizing the use of chemical pesticides and fertilizers, the development of biopesticides based on biological agents to control diseases and pests, and the synthesis of biofertilizers and biostimulants to enhance plant uptake of macro- and micronutrients are all critical components of agrobiolgy. Tightening carbon regulations are also driving the need to reduce the life-cycle environmental footprint of agricultural production on a per-unit basis.

In the context of key international trends, new crop breeding strategies are needed that focus as much as possible on conserving soil nutrients and agrochemicals, reducing energy inputs to agricultural production and environmental suitability. It is important to direct basic breeding science towards the development of next-generation breeding based on the expansion and study of genetic collections, the exchange of knowledge and technologies in the development of new omics methods (genomics, transcriptomics, metabolomics, proteomics, ionomics, etc.), the deepening of biotechnological approaches (including genetic engineering elements) and plant ecology.

BIS(DICARBOLLIDE) COMPLEXES OF TRANSITION METALS: HOW SUBSTITUENTS AFFECT GEOMETRY AND PROPERTIES OF COMPLEXES

Sivaev I.B.

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia
119991, Russia, Moscow, 28 Vavilov Str.
sivaev@ineos.ac.ru*

Bis(dicarbollide) complexes of the iron group transition metals $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ (M = Fe, Co, Ni) were recognized as analogues of the corresponding metallocenes immediately after their synthesis in the mid-1960s. However, despite a certain similarity between the cyclopentadienide ($C_5H_5^-$) and dicarbollide $(1,2-C_2B_9H_{11})^{2-}$ ligands, there are a number of differences between them, which leads to a difference in the properties of transition metal complexes based thereof. The first and most obvious difference is the larger charge of the dicarbollide ligand. Another distinguishing feature of the dicarbollide ligand is its greater donor capacity, which leads to more efficient stabilization of the higher oxidation states of transition metals compared to the cyclopentadienide ligand.

In addition to the differences associated with the donor ability of cyclopentadienide and dicarbollide ligands and the electronic structure of sandwich complexes based on them, there are a number of differences due to the structure of the ligands themselves. In contrast to the cyclopentadienide ligand, the hydrogen atoms in the pentagonal face of the dicarbollide ligand are not located in the ligand plane, but are directed from the center of the icosahedron, decreasing the ligand cone angle. The substitution of hydrogens by other atoms or groups leads to an even greater decrease in the ligand cone angle. This is most noticeable in bis(dicarbollide) complexes of transition metals, where the interaction between substituents in the dicarbollide ligands becomes one of the main factors determining the properties of the complexes.

The interaction between different types of substituents in dicarbollide ligands and their influence on the stabilization of various rotational conformers (rotamers) of transition metal bis(dicarbollide) complexes $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ will be considered [1]. The formation of intramolecular $CH\cdots X$ hydrogen bonds between the dicarbollide ligands is determined by the size of the proton acceptor atom X rather than its electronegativity. Due to the stabilization of rotamers with different dipole moments, the intramolecular hydrogen bonds between the ligands in transition metal bis(dicarbollide) complexes can have a significant impact on the biological properties of their derivatives. In the presence of external complexing metals, weak intramolecular $CH\cdots X$ hydrogen bonds can be broken to form stronger $X\rightarrow M$ donor-acceptor bonds. This process is accompanied by mutual rotation of dicarbollide ligands and can be used in sensors and molecular switches based on transition metal bis(dicarbollide) complexes.

REFERENCES

1. Sivaev I.B. *Molecules*, 2024, 29, 3510.

SUPRAMOLECULAR ENSEMBLES OF OLIGOSACCHARIDES FOR BIOCHEMICAL SOLUTIONS

Sybatchin A.V.¹, Grigoryan I.V.², Mironova A.G.³, Simonenko E.Yu.²

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia
119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1-3.*

²*Lomonosov Moscow State University, Physics Department, Moscow, Russia
119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1-2.*

³*Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
119334, Russia, Moscow, Kosygina str., 4.
sybatchin@mail.ru*

Cryoconservation is one of the key procedure for the preserving of genetic material. Two general approaches are suggested for this process- slow freezing and vitrification. Despite some progress in research of vitrification of cells the main technique for the preserving of spermatozoids is slow freezing. This procedure involves consequent steps of cooling of the sample to 4 °C, incubation with cryoprotectant, cooling down to storage temperature. Two major side effects leading to death of cell should be avoided during cryoconservation- formation of ice crystals and osmotic shock of cell membrane.

Due to high sensitivity of spermatozoids membranes to osmotic stress, the choice of cryoprotectant is still challenging. Oligosaccharides like cyclodextrins (CDs) were found to be effective protectants for the spermatozoids but on the other hand CDs were shown to possess relatively high cytotoxicity due to extraction of cholesterol (Ch) molecules from cell membranes.

In our work we suggest to use the complexes of cyclodextrins with cholesterol as cryoprotectors. It was found that CD/Ch complexes have reduced cytotoxicity, but retain possibility to suppress ice crystals formation. Moreover, CD/Ch complexes were demonstrating to interact with cell membrane enriching it with Ch molecules. As a result, spermatozoid membranes became more tolerate to osmotic stress during freezing process.

In order to increase the fraction of Ch in cell membranes the cryoprotectant with high volume fraction of Ch was developed. Electrostatic adsorption of anionic carboxymethyl cyclodextrins (CMCDs) -on the surface of cationic liposomes resulted in formation of colloid stable particles representing individual liposome decorated by numerous CDs molecules. By means of laser microelectrophoresis, light scattering, Langmuir monolayers study atomic force microscopy it was stated that CMCDs are adsorbed on liposomal membrane forming associates of tens of CDs. Incorporation of hydrophobic molecules into inner cavity of CMCDs does not affect on adsorption and structure of interfacial complexes. By means of fluorescent microscopy it was shown that CMCDs/liposomes complexes are capable to be effectively adsorbed on model cell membranes.

Taking into account low cytotoxicity of CMCDs and their complexes with liposomes the ensembles of anionic CDs on cationic liposomes look promising for utilization as cryoprotectors for spermatozoids in slow freeze cryoconservation process.

The research is being conducted within the framework of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow State University "Cosmos", the project "Improving the efficiency of cryopreservation of biological material for long-term storage and transportation over long distances, including in space conditions". Young scientist Ilya Grigoryan thanks for the support the Foundation for the Development of Theoretical Physics and Mathematics "BASIS".

DETAILS OF LOCAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF NONIONIC AGGREGATES IN SOLUTION FROM THE APPROACH OF MOLECULAR THERMODYNAMICS

Sorina P.O.¹, Victorov A.I.¹

¹*St. Petersburg State University, St.Petersburg, Russia
199034, Universitetskaya nab. 7/9
victorov_a@yahoo.com*

Knowledge of fine structural details of various supramolecular entities such as micellar aggregates, vesicles (e.g. liposomes), and self-assembled membranes (e.g. lipid bilayers) is a must in various applications, including drug delivery, micellar catalysis, separation of membrane proteins, and many more. Existing experimental techniques are yet unable to provide an exhaustive structural description of complex molecular assemblies; of vital importance are predictive theoretical methods. The leading role belongs to molecular thermodynamic models [1-3] that predict the structure and properties of aggregates in solution from the molecular characteristics of components. Self-consistent field theory of Scheutjens and Fleer, for instance, has been widely used to describe mesoscale structures in solutions of block copolymers [1]. This theory, however, as well as the majority of other molecular-thermodynamic models, does not take into account correlation between interacting moieties, which has a strong impact on the structure, particularly, in hydrogen bonding systems. For fluids that contain chainlike and associating species, the most theoretically refined and powerful is ISAFT (Inhomogeneous Statistical Associating Fluid Theory) [2,3]; however, application of this density-functional approach is rather involved computationally. For nonuniform fluids containing complex organic molecules, computer simulations – versions of Molecular Dynamic and Monte Carlo techniques - remain the major source of the detailed structural information.

Recently proposed Multilayer Quasichemical Model (MQuM) [4] takes into account specific interactions in nonionic mixtures that contain chainlike and associating species. MQuM describes directional correlations between interacting species within the Guggenheim quasichemical approximation and employs the original Smirnova's approach [5] of cutting the chainlike molecules into infinitely attracting monomeric structural units, much in spirit of ISAFT. MQuM provides (within its approximations) very detailed structural description, comparable to that available from computer simulations.

In this work, we illustrate the performance of MQuM by applying it to predict local structure and interfacial properties in fluid mixtures that contain water, hydrocarbon and nonionic surfactant. For interfaces between liquids, droplets, micellar aggregates and bilayers in solution, we predict interfacial tension, pressure profiles and local concentration and orientation of functional groups. We also predict profiles of orientation of hydrogen bonds and chemical bonds of chainlike molecules within the interfaces and micelles.

REFERENCES

1. Lebouille J.G., Tuinier R., Vleugels L.F., Cohen-Stuart M.A., Leermakers F.A.M., *Soft Matter* 2013, 9, 7515–7525.
2. Xi S., Zhu Y., Lu J., Chapman W.G., *J. Chem. Phys.*, 2022, 156, 054902.
3. Jain S., Dominik A., Chapman W.G., *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 244904.
4. Sorina P.O., Victorov A.I., *Langmuir*, 2024, 40, 1577–1593.
5. Smirnova N.A., *Fluid Phase Equilib.*, 1978, 2, 1–25.

We thank the Russian Science Foundation, grant № 20-13-00038, for financial support.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА(II)

Артемьев А.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
chemisufarm@yandex.ru*

Люминесцентные комплексы Mn(II) привлекают огромный интерес благодаря своим привлекательным эмиссионным характеристиками, низкой токсичности, а также дешевизне и природной распространенности марганца (0.1% в земной коре). Недавно было продемонстрировано использование комплексов Mn(II) в качестве эффективных триплетных эмиттеров для OLED устройств, а также высокочувствительных скинтилляторов, сенсоров и активных материалов для защиты информации.

В докладе представлены результаты наших исследований по созданию высокоэффективных люминесцентных систем на основе галогенидных комплексов Mn(II). В докладе обсуждаются:

- хиральные комплексы Mn(II), обладающие радиолюминесценцией и эффективной ЦПЛ, чувствительной к магнитному полю [1, 2];
- гибридные комплексы Mn(II)-Cu(I) с двухполосной эмиссией [3, 4];
- фото- и триболюминесценция координационных полимеров Mn(II) на основе *m*-карборансодержащих лигандов [5];
- полиморфная люминесценция бромидных комплексов Mn(II) [6];
- первый пример люминесценции иона Mn²⁺ в квадратно-пирамидальном поле лигандов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Artem'ev A.V., Meng H. et al. *Adv. Mater.* 2023, 2303611.
2. Artem'ev A.V. et al. *Adv. Optical Mater.* 2023, 2202811.
3. Artem'ev A.V., Li J. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 31000.
4. Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* 2018, 47, 7306.
5. Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* 2021, 8, 2261.
6. Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* 2021, 8, 3767.
7. Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* 2019, 48, 16448.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИЯХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

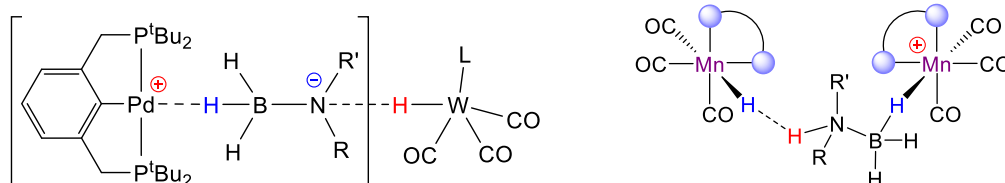
Белкова Н.В.,¹ Седлова Д.В.,^{1,2} Гуляева Е.С.,¹ Осипова Е.С.,¹ Гуцул Е.И.,¹
Филиппов О.А.,¹ Шубина Е.С.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова 28
nataliabelk@ineos.ac.ru

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Гидриды переходных металлов, [MH], хорошо известны как источники ионов водорода, H⁻ или H⁺. В таких реакциях нековалентные взаимодействия связи M-H с соответствующей кислотой Льюиса (LA) или основанием Льюиса (LB) определяют поляризацию связи металл-водород M-H^{δ-}...LA или M-H^{δ+}...LB, подготавливая её к гетеролитическому расщеплению. Сам центральный атом металла и/или функциональная группа лиганда могут предоставлять дополнительные центры для взаимодействия с LA или LB. Таким образом, гидридные комплексы переходных металлов могут участвовать во множестве нековалентных взаимодействий, которые определяют их реакционную способность в стехиометрических и каталитических реакциях.

Взаимодействие двух гидридов различной полярности M-H^{δ-}...H^{δ+}-M также может приводить к образованию H₂, а продуктами реакции являются биметаллические ионные комплексы. В таких комплексах, например, (PCP)Pd(μ-OC)M(CO)₂L (M = Mo, W; L = Cp, Tp) присутствуют льюисовские кислотные, [Pd]⁺, и основные, [W]⁻, центры, что делает их аналогом фрустрированных пар Льюиса (FLP). Эти комплексы способны к кооперативной активации H₂, а также BH/NH связей амин-боранов.[1] FLP-подобная реакционная способность и кооперативное действие этих двух металлических центров также продемонстрированы для дегидрирования муравьиной кислоты [2] и гидросилилирования CO₂. [3] Самым необычным примером кооперативной межмолекулярной активации амин-боранов является система на основе комплексов L₂Mn(CO)₃X (L₂ = P^P, P^NHC, NHC^NHC), в которой активация BH/NH связей происходит с образованием тройных нековалентных аддуктов с одновременным участием катионных и гидридных комплексов Mn(I).[4]



ЛИТЕРАТУРА

1. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S., *Chem. Sci.* 2021, 12, 3682-3692.
2. Osipova E.S., Sedlova D.V., Gutsul E.I., Nelyubina Y.V., Dorovatovskii P.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V., *Organometallics* 2023, 42, 2651-2660.
3. Sedlova D.V., Osipova E.S., Gutsul E.I., Godovikov I.A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V., *Mendeleev Commun.* 2024, 34, 192-194.
4. Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Vendier L., Canac Y., Shubina E.S., Valyaev D.A., *Chem. Sci.* 2024, 15, 1409-1417.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00283.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ ШЕСТИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Брылев К.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
brylev@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы, описываемые общими формулами $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ и $[\{Re_6Q_8\}L_6]^m$ ($X = Cl, Br$ или I ; $Q = S$ или Se ; L = апикальные неорганические или органические лиганды) (Рисунок 1), гармонично сочетают перспективные для различных приложений химические и физические свойства [1–3]. В частности, такие комплексы демонстрируют высокую химическую и фотостабильность кластерных ядер $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, которые ответственны за триплетную возбужденное состояние люминесценции. Соединения на основе данных кластеров характеризуются широкими спектрами люминесценции, простирающимися в красной/ближней инфракрасной области (от ~550 до более 950 нм), впечатляющими для неорганических материалов квантовыми выходами эмиссии и являются эффективными фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода. Различные исследовательские группы подтвердили биосовместимость и низкую токсичность различных октаэдрических металлокластерных комплексов. Все вместе эти свойства делают октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения привлекательными объектами для создания люминесцентных материалов и для биомедицинских приложений, например, в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и люминесцентных маркеров для биовизуализации.

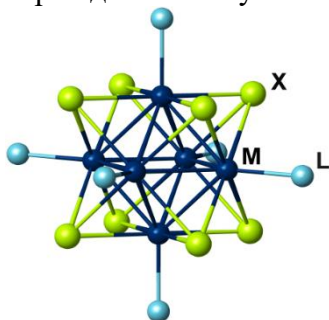


Рис. 1. Строение кластерного комплекса $[\{M_6X_8\}L_6]^n$

Некоторые подробности о синтезе, строении, люминесцентных и биологических свойствах различных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе будут представлены в докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cordier S., Grasset F., Molard Y., Amela-Cortes M., Boukherroub R., Ravaine S., Mortier M., Ohashi N., Saito N., Haneda H. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2015, 25, 189-204.
2. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. *J. Cluster Sci.*, 2015, 26, 53-81.
3. Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 4181-4197.

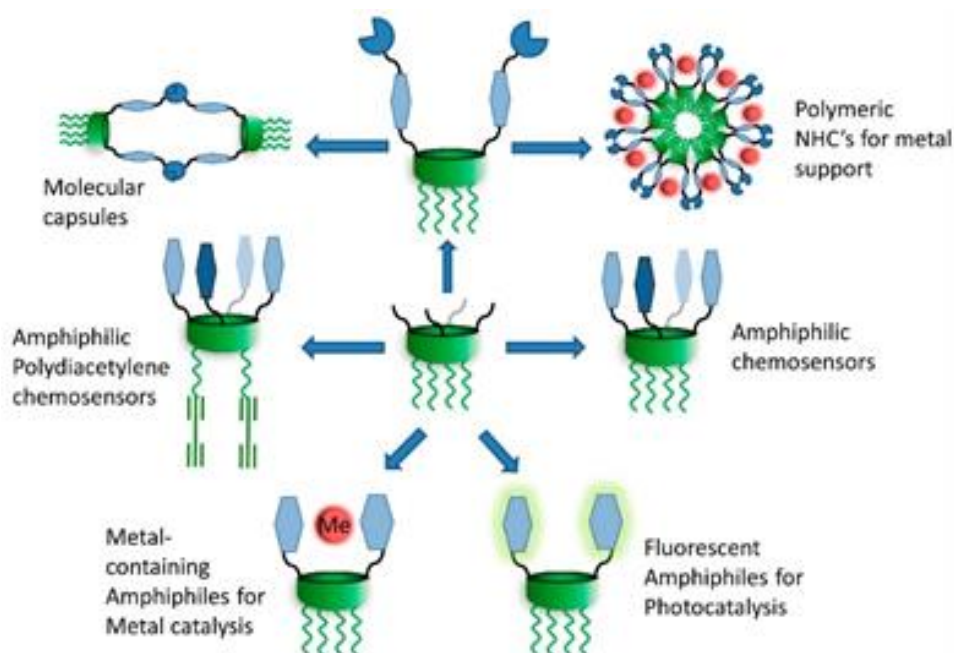
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20196-П.

АМФИФИЛЬНЫЕ ТРИАЗОЛЫ НА ПЛАТФОРМЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ: СИНТЕЗ, САМООРГАНИЗАЦИЯ И КАТАЛИЗ

Бурилов В.А.¹, Миронова Д.А.¹, Султанова Э.Д.¹, Антипин И.С.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
ultrav@bk.ru

Дизайн новых амфифильных синтетических рецепторов с высоким средством к специфическим гостям привлекает большое внимание, поскольку они могут быть использованы в молекулярном распознавании, доставке лекарств, катализе, клеточной мимикрии, генной терапии и многих других приложениях.



В работе представлены несколько стратегий синтеза амфифильных производных (тия)каликс[4]арена, включая гиперразветвленные дендримерные производные с использованием с использованием клик-химии. Полученные макроциклы успешно использованы для распознавания биологически значимых молекул в воде, подавая сигнал через вытеснение красителя. За счет агрегации и последующей клик-фиксации получены политриазольные полимерные частицы. Кроме того, в работе реализован потенциал амфифильных каликсаренов с имидазолиевыми фрагментами в качестве предшественников для комплексов металл - N-гетероциклический карбен. Полученные амфифильные макроциклы с фрагментами красителя демонстрируют активность в фоторедокс-каталитических превращениях в водных средах.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ И ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ АДСОРБЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНО- И МИКРОКОНТЕЙНЕРОВ

Горин Д.А.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, РФ, d.gorin@skoltech.ru

Современные наноструктурированные частицы, применимые в медицине, представляют собой мультифункциональные системы, к которым предъявляется целый ряд требований: 1) способность переносить инкапсулированное биоактивное вещество в необходимой терапевтической дозе; 2) преодоление барьеров, например гематоэнцефалического; 3) обеспечение адресной доставки; 4) реализация возможности визуализации данных систем *in vivo*, используя современные методы диагностики, такие как МРТ, флуоресцентная томография, оптоакустическая проточная цитометрия и томография, оптическая когерентная томография и т.д.; 5) обеспечение сенсорной функции; 6) дистанционное высвобождение инкапсулированного вещества в заданном месте в заданное время. Данные объекты являются инструментами нового направления медицины - тераностики, которая специализируется на комплексном решении терапевтических и диагностических задач. К методам, позволяющим получать такие частицы, относятся метод последовательной адсорбции [1-3], метод индуцированной кристаллизации адсорбции [2-5], и их комбинация [4]. Показано, что наличие неорганических наночастиц и/или органических красителя в составе структур ядро-оболочка и микрокапсул, позволяет визуализировать оптоакустическим методом [6-13]. Ядро может быть в газообразной [6,7], жидкой [8] и твердой фазе [9]. Наличие жидкого или газообразного ядра обеспечивает ультразвуковой контраст [7,8].

Установлено, что оптоакустический сигнал от капсул определяется концентрацией вещества, поглощающего лазерное излучение, и его расположение в капсуле (полимерной оболочке/внутреннем объеме капсул) [1,3,10,13]. Наличие наночастиц оксида железа позволяет обеспечить визуализацию частиц методами ОА визуализации и МРТ [8,12]. Кроме того, присутствие наночастиц оксида железа в составе капсул позволяет использовать магнитное поле для их управляемой агрегации и перемещения [5]. МРТ контраст изображения микрокапсул, содержащих наночастицы оксида железа, можно изменять варьируя среднее значение между наночастицами оксида железа в нанокompозитной оболочке [11], а оболочку капсул можно разрушать с помощью УЗ воздействия [12,13]. Показана возможность комбинации инкапсулированных наночастиц золота (нанозимы) и фотодинамического красителя для увеличения эффективности ФДТ. Показано, что для капсул содержащих и золотые частицы и ФД краситель эффективность ФДТ в 9 раз выше по сравнению капсулами, содержащими только ФД краситель, и в 25 раз эффективнее по сравнению с неинкапсулированным ФДТ красителем [14].

Полученные наноструктурированные частицы совместно с современными методами фотоники и акустики, которые уже стали привычными, как для доклинических, так и клинических исследований, могут быть использованы для создания новых систем доставки лекарств, комбинирующих такие функциональности, как навигация, визуализация, *in vivo* мониторинг биохимических процессов, активированное дистанционно высвобождение биоактивных веществ *in vivo* в зависимости от значений параметров, характеризующих состояние пациента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mokrousov M.D. et al, Biomedical Optical Express, 10, 9, 2019, 4775-4789; 2. Novoselova M.V. et al, Colloids and Surface B: Biointerfaces, 181, 2019, 680-687; 3. Mokrousov M.D. et al, Biomedical Optics Express, 2021, 12(6), 3181-3195; 4. German S.V. et al, Scientific Reports, 2018, 8(1), 17763; 5. Vavaev E.S. et al, ACS Applied Nano Materials, 2022, 5 (2), 2994-3006; 6. Mujtaba J. et al, Advanced Materials, 2021, 2007456(1-40); 7. Barmin R.A. et al, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022, 219, 112856; 8. Maksimova E.A. et al, Laser & Photonics Reviews, 2023, 2300137; 9. Noskov R.E. et al, Adv. Mater., 2021, 2008484; 10. Novoselova M.V. et al, Photoacoustics, 2020, 100186; 11. German S.V. et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 32238-32246; 12. Novoselova M.V. et al, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2023, 47, 102612; 13. Novoselova M.V. et al, Colloids and Surfaces B, 2021, 111576; 14. Sergeev I.S. et al, Particle & Particle Systems Characterization, 2024, 2300149

Настоящая работа поддержана Программой «Клевер»: Совместные проекты Сколтеха, МФТИ и ИТМО.

МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) В РОЛИ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Грачева Е.В.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
С.Петербург, Россия
198504, Россия, г. С.Петербург, Университетский пр., д. 26
e.grachova@spbu.ru*

Моноядерные комплексы Pt(II) представляют собой чрезвычайно интересный класс функциональных соединений, в частности, высокоэффективных люминофоров, которые широко используются во многих практических областях, связанных с генерацией света. Энергия эмиссии этих соединений относительно просто подвергается настройке при помощи структуры и электронных свойств лигандов. С другой стороны, характерной особенностью плоско-квадратных комплексов Pt(II), является выраженная тенденция к высокоорганизованной агрегации в растворе и в твердом состоянии при помощи металлофильных взаимодействий Pt \cdots Pt и/или π -стекинга, а также галогеновых и водородных связей и n- π взаимодействий [1–7].

Именно эта способность комплексов Pt(II) обеспечивает развитие *stimuli responsive* функциональных материалов на их основе, способных демонстрировать отчетливое изменение фотофизических свойств при таких воздействиях, как приложение механической силы, наличие определенных соединений, изменение температуры и т.п.

В свою очередь, состав и строение лигандного окружения комплексов Pt(II) позволяет управлять нековалентными взаимодействиями, что играет решающую роль в процессах супрамолекулярной самосборки и кристаллической инженерии этих молекулярных материалов, фотофизические свойства которых часто демонстрируют сложную зависимость от этих взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrovskaia A., Petrovskii S., Sizova A., Sizov V., Paderina A., Müller C., Grachova E. *Organometallics* 2024, doi:10.1021/acs.organomet.4c00115.
2. Paderina A., Slavova S., Tupikina E., Snetkov D. and Grachova E., *Inorg. Chem.* 2024, doi: 10.1021/acs.inorgchem.4c02130
3. Faizullin B.A., Khazieva A.R., Kholin K.V., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Sapunova A.S., Sibgatullina G.V., Samigullin D.V., Paderina A.V., Grachova E.V., Petrov K.A., Mustafina A.R. *J. Mol. Liq.* 2024, 399, 124381.
4. Paderina A., Slavova S., Petrovskii S., Grachova E. *Inorg. Chem.* 2023, 62, 18056–18068.
5. Gitlina A.Y., Petrovskii S., Luginin M., Melnikov A., Rychagova E., Ketkov S., Grachova E. *Dalt. Trans.* 2023, 52, 16005–16017.
6. Eskelinen T., Buss S., Petrovskii S.K., Grachova E. V., Krause M., Kletsch L., Klein A., Strassert C.A., Koshevoy I.O., Hirva P. *Inorg. Chem.* 2021, 60, 8777–8789.
7. Sivchik V., Kochetov A., Eskelinen T., Kisel K.S., Solomatina A.I., Grachova E. V., Tunik S.P., Hirva P., Koshevoy I.O. *Chem. - A Eur. J.* 2021, 27, 1787–1794.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00024.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Колесников И.Е.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
ilya.kolesnikov@spbu.ru*

Температура является одним из важнейших параметров, характеризующих системы, процессы и явления. Понятие температуры хорошо известно с точки зрения термодинамики и используется для описания различных систем, находящихся в термодинамическом равновесии. Точное измерение температуры необходимо для надежного определения характеристик и управления процессами в самых разных областях от биологии и медицины до промышленного производства. Следует отметить, что прямое измерение температуры невозможно, но ее можно определить путем измерения различных характеристик, таких как объем, давление, проводимость, которые монотонно зависят от температуры.

Быстрый технологический прогресс и ограничения существующих контактных термометров для малых субмикронных систем требуют разработки новых дистанционных датчиков температуры с микро- и наноразмерным пространственным разрешением. Среди дистанционных спектроскопических методов определения температуры одним из наиболее перспективных считается люминесцентная термометрия. Этот метод обеспечивает измерение температуры с помощью мониторинга температурной зависимости выбранного люминесцентного параметра (например, интенсивности люминесценции, положения спектральной линии, спектральной ширины полосы, времени жизни или поляризации). Люминесцентная термометрия сочетает в себе высокую относительную тепловую чувствительность ($>1\% \text{ K}^{-1}$) и пространственное разрешение ($<10 \text{ мкм}$), а также быстрый сбор данных ($<1 \text{ мс}$). Кроме того, люминесцентная термометрия может успешно применяться в биологических объектах и в сложных условиях окружающей среды (например, в сильных электромагнитных полях или движущихся объектах).

Одним из самых перспективных материалов для создания люминесцентных термометров являются нанокристаллические частицы, активированные ионами редкоземельных металлов. Наночастицы обладают высокой механической, химической и термической стабильностью, а редкоземельные ионы имеют интенсивные люминесцентные полосы с большими временами жизни и высокими квантовыми выходами. Такие температурные сенсоры могут применяться в широком диапазоне температур - от криогенных ($T < 100 \text{ K}$) до технологических (до 1200 K). Данная работа посвящена обзору современного состояния и перспектив люминесцентной термометрии, основанной на использовании оксидных наночастиц, активированных различными редкоземельными ионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-79-10018. Экспериментальные измерения проведены в РЦ ОЛМИВ, РДМИ, МРЦ-НТ Научного Парка СПбГУ.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С ЛЮМИНОФОРНЫМИ N,N'-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ ТИПА "N-E-N" (E = ЭЛЕМЕНТЫ 14 И 15 ГРУПП)

Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 3.
konch@niic.nsc.ru

В докладе суммированы результаты, полученные в области координационных соединений лантаноидов (Ln) с NEN-лигандами, центральным атомом которых (E) являются тяжелые элементы 14 и 15 групп, а заместителями R' – ароматические или сера-азотные гетероароматические фрагменты (Рис. 1).

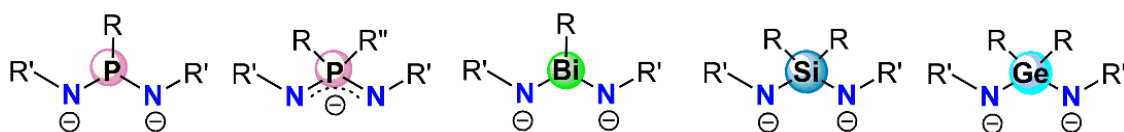


Рис. 1. Основные типы обсуждаемых в докладе лигандов

Основное внимание в сообщении уделяется синтезу NEN-лигандов, комплексов Ln(III) с ними, а также поэтапной функционализации этих комплексов. На рисунке 2 приведены примеры реакций, иллюстрирующих синтез комплексов Ln(III) с люминофорным лигандом $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-PBT})_2)^-$ (PBT = 2-(2-бензотиазолил)-фенил).

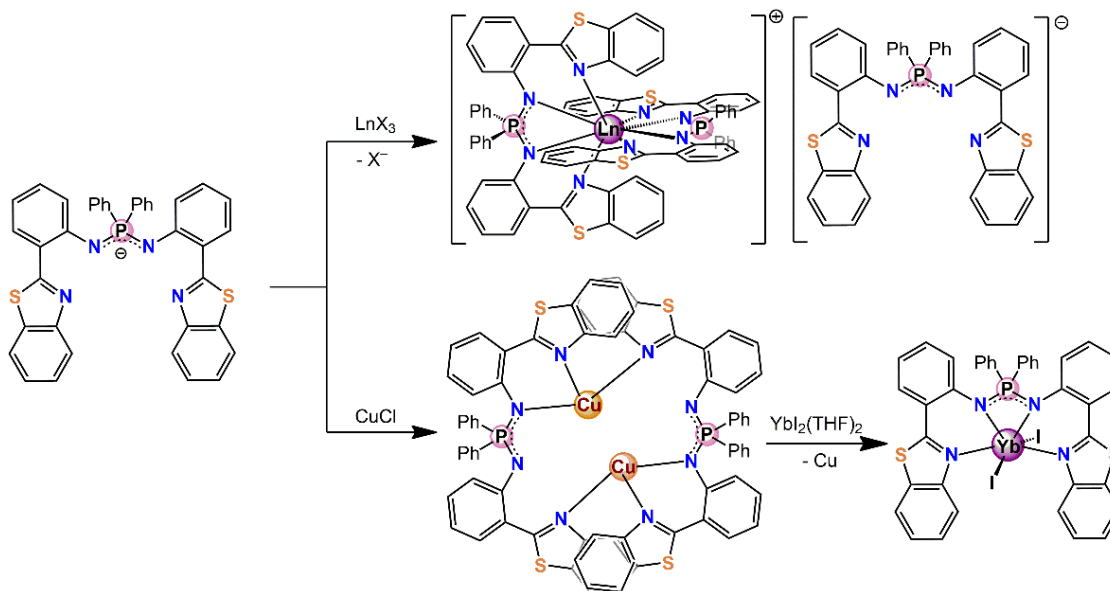


Рис. 2. Разные варианты синтеза и характерные типы соединений с лигандом $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-PBT})_2)^-$

Протонированные и депротонированные формы NEN-лигандов, содержащих люминофорные гетероциклические группы, а также комплексы Ln(III) с ними проявляют интересные люминесцентные свойства, которым в докладе уделяется особое внимание.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-13-00287.

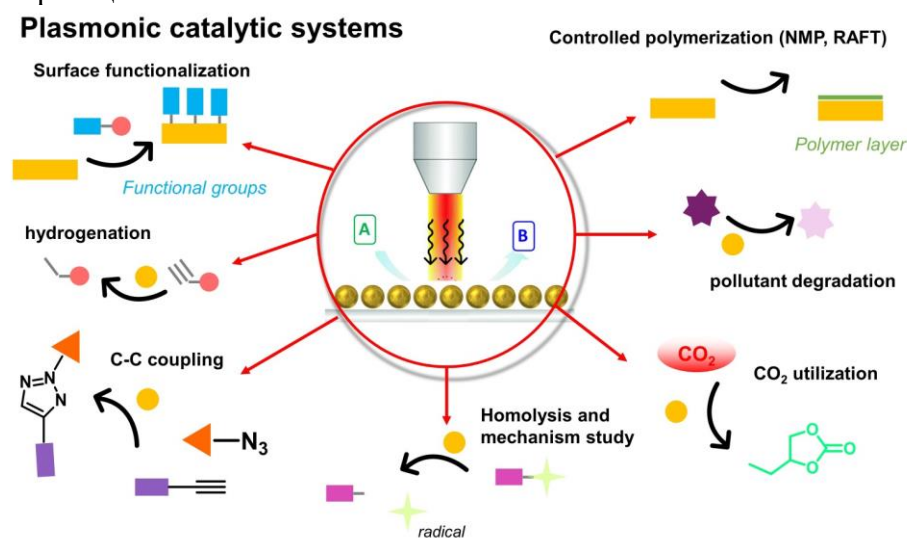
ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРИМЕРЕ ГОМОЛИЗА АЛКОКСИАМИНОВ

Постников П.С.¹, Воткина Д.Е.¹, Гусельникова О.А.¹

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, Ленина 30. postnikov@tpu.ru*

В последние годы плазмон-иницируемые трансформации стали новым трендом в области химических технологий для устойчивого развития. Химические трансформации под действием плазмона уже активно применяются в современной энергетике, деконтаминации природных вод, тонком органическом синтезе, селективном разрыве и образовании динамических ковалентных связей и тд [1]. Использование плазмонного резонанса в качестве инициатора позволяет проводить формально «невозможные» реакции в мягких условиях [1-2].

В докладе будут представлены результаты работы научного коллектива в области плазмонного инициирования органических реакций. Так, будут представлены результаты в области применения плазмон-иницируемых реакций для органических трансформаций и дизайна материалов. В числе таковых будут обсуждены реакции селективной функционализации поверхности наноматериалов иодониевыми солями [3], пролин-катализируемые энантиоселективные трансформации при низких температурах [4], реакции присоединения CO₂ к эпоксидам с образованием циклических карбонатов [5] и другие. Более того, отдельное внимание будет уделено изучению механизмов плазмон-иницируемых реакций.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 2506; *Chem. Rev.* 2020, 120, 986; *Nat. Rev. Meth. Prim.* 2023, 3, 12; *Prog. Polym. Sci.* 2023, 144, 101726
2. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 5770; *Chem. Sci.*, 2021, 12, 4154; *ACS Catal.* 2023, 13, 2822
3. *Nanoscale*, 2020, 12, 14581; *2D Mater.*, 2021, 8, 045037; *Chem. Eng. J.*, 2023, 476, 146399
4. *Nanoscale*, 2024, 16, 5313
5. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 8462

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00117.

ИНТРА- И ТРАНСДЕРМАЛЬНАЯ ДОСТАВКА ЛЕКАРСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАТЕРИТНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ

Свенская Ю.И.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

Предложен способ неинвазивной доставки биологически активных веществ *in vivo* в и через придатки кожи, предполагающий применение ватеритных контейнеров в качестве матрицы-носителя биологически активных веществ. Ватеритные контейнеры обладают пористой структурой, а также рядом таких достоинств, как биосовместимость, простота приготовления, низкая себестоимость. Продемонстрирована возможность эффективного глубокого заполнения волосяных фолликулов предлагаемыми контейнерами.

Разработанная методика обеспечивает увеличение эффективности и глубины заполнения волосяных фолликулов ватеритными контейнерами и, следовательно, позволяет повысить эффективность интра- и трансдермального переноса и аккумуляции в коже препарата, содержащегося в них. Изучен процесс деградации контейнеров внутри волосяных фолликулов крыс и мышей *in vivo* и продемонстрировано, что ватеритная матрица постепенно резорбируется в коже, что сопровождается высвобождением иммобилизованного препарата в прилегающие ткани. Исследование профиля экскреции трансдермально введенного модельного препарата с мочой крыс подтвердило возможность системной доставки веществ при применении разработанной методики. Также показано, что дополнение процедуры внедрения контейнеров ультразвуковым пост-воздействием позволяет ускорить процесс деградации носителя, при этом управление высвобождением осуществляется путем варьирования длительности пост-воздействия.

Осуществлена разработка новых топических форм антимикотиков нафтифин и гризеофульвин, применение которых в сочетании с разработанным протоколом интрафолликулярной доставки позволило существенно повысить эффективность лечения дерматомикозов.

Кроме того, предложен новый подход к лечению витилиго методом PUVA за счет адресной доставки фотосенсибилизатора в волосяные фолликулы. Данные, полученные на добровольцах, свидетельствуют о возможности формирования очагов пигментации, отличающихся однородностью и устойчивостью. Применение частиц ватерита, содержащих фотосенсибилизатор, позволило повысить эффективность фотохимиотерапии терапии с использованием поверхностных форм фотосенсибилизатора.

Предложенный подход был также применен при разработке новых топических форм глюкокортикоидов на основе частиц ватерита. Полученные носители продемонстрировали способность эффективно захватываться клетками фибробластов *in vitro*. Эффективное внутрифолликулярное накопление носителей после их местного применения с помощью ультразвука *in vivo* у крыс обеспечило доставку молекул лекарств к целевым рецепторам. Мониторинг состояния контейнеров в фолликулах с помощью неинвазивного метода оптической когерентной томографии продемонстрировал постепенную деградацию ватеритных матриц в течение 8 дней.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (№ 22-73-10194).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Терехова И.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

Разработка инновационных лекарственных форм является приоритетной задачей, для решения которой предлагается использование систем доставки лекарств, с помощью которых можно достичь оптимального количества лекарственного средства в органе-мишени и добиться повышения эффективности лечения. По данным статистики, в настоящее время 25% мирового объема продаж занимают препараты с улучшенной системой доставки.

В современной фарминдустрии полимеры достаточно активно используются в качестве систем доставки, обеспечивающих улучшение фармакологически значимых свойств лекарств, а также направленное и контролируемое высвобождение, что позволяет повысить биодоступность и терапевтическое действие лекарственных средств, а также снизить проявление нежелательных побочных эффектов. Кроме того, некоторые полимеры способны непосредственно оказывать лечебное или профилактическое действие (например, полимерные дезинтоксикаторы, плазмо- и кровезаменители, иммуномодуляторы и др.). Полимеры фармацевтического назначения могут быть как природными, так и синтетическими, но при этом все они должны быть биосовместимыми и безопасными для организма человека.

В рамках данного доклада рассматриваются направления использования различных полимеров для решения следующих фармацевтических задач:

- повышение растворимости лекарств за счет связывания с водорастворимыми полимерами и включения в мицеллярные системы на основе амфифильных триблок-сополимеров;
- разработка твердых дисперсий для перорального применения с улучшенными показателями растворимости и биодоступности;
- дизайн стимул-чувствительных полимерных гидрогелей, предназначенных для местного применения и обеспечивающих таргетное, пролонгированное и более безопасное для организма воздействие активных фармацевтических ингредиентов, предназначенных для терапии социально значимых заболеваний.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

MODIFICATION OF CONTRAST AGENTS BASED ON SILICA NANOPARTICLES TO INCREASE THEIR CONTRAST AND BIOCOMPATIBILITY

Bochkova O.D.,^{1,2} Bebyakina A.P.,² Stepanov A.S.,¹ Mustafina A.R.¹

¹ *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420088, Arbuzova str. 8, Kazan, Russia.*

² *Kazan (Volga region) Federal University, 420008, Kremlyovskaya str. 18, Kazan, Russia. o.d.bochkova@mail.ru*

Magnetic resonance imaging contrast agents based on manganese(II) ions are currently being developed to replace existing gadolinium(III) ion-based contrast agents. Manganese(II) ions-doped silica nanoparticles are potential contrast agents due to their relatively high relaxivity values. The accuracy of magnetic resonance imaging results can be increased by using a dual contrast agent, which allows to achieve noticeable contrast simultaneously on T₁- and T₂-weighted images. The possibility of obtaining double contrast agents by simultaneously introducing iron oxide nanoparticles and manganese(II) ions into silica nanoparticles is being considered. Silica nanoparticles are not completely biosafe, because silanol groups present on their surface can disrupt the chirality of proteins and hazard cell membranes. It is known that high surface activity of naked silica nanoparticles results in their high hemolytic activity leading to damage of red blood cells. Synthetic approaches to covalent and non-covalent modification of the silica surface to increase their hemocompatibility are considered. The conditions for the adsorption of denatured bovine serum albumin protein on the surface of silica nanoparticles are also discussed in detail. The influence of silica surface modification on the magnetic relaxation properties and cytotoxicity of manganese(II) ions-doped silica nanoparticles is estimated.

The work was supported by the Russian Science Foundation, project №22-13-00010.

IONIC Cu_9Na_4 -PHENYLSILSESQUIOXANE/BIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)-IMINIUM COMPLEX: SYNTHESIS, UNIQUE STRUCTURE, AND CATALYTIC ACTIVITY

Dubinina K.D.^{1,2}, Bilyachenko A.N.^{1,2}, Ragimov K.G.³

¹*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia*

²*Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia*

³*Baku State University, Baku, Azerbaijan*

E-mail: kristina.dubinina1910@gmail.com

The synthesis of cage-like metallasilsesquioxanes is an important area of research due to unique molecular geometry and wide range of potential applications of these compounds [1]. The main goal is to better understand the properties of these molecules.

In fact, a new type of copper-silsesquioxane has been synthesized and characterized (Fig.1). The whole complex is electrobalanced with central cage coppersodiumsilsesquioxane playing a role of an unusual dianionic component.

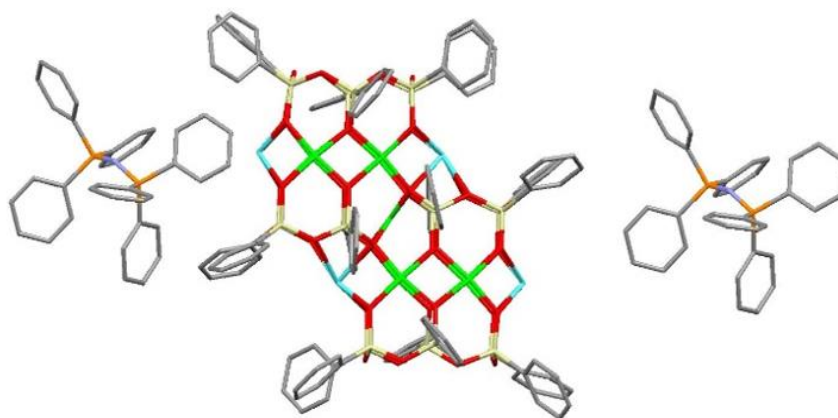


Fig. 1. Molecular structure of coppersodiumphenylsilsesquioxane/bis(triphenylphosphine)iminium complex

The molecule contains nine potentially active metal centers, which have led to study its catalytic properties. This complex has been tested as a potential catalyst for the oxidation of toluene.

Details of the synthesis, structure, and catalytic properties will be presented in the report.

REFERENCES

1. A.N. Bilyachenko, Nuno Reis Conceição, M Fátima C Guedes da Silva, Kamran T. Mahmudov, G.B. Shul'pin, Armando J.L. Pombeiro // *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*. 2024. Vol. 11. P. 245-279.

This research was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 22-13-00250).

CONTROL OVER THE SPIN STATES OF NEW DINUCLEAR Fe(III) COMPLEXES SUPPORTED BY (THIA)CALIX[4]ARENE SCHIFF BASES VIA MODIFICATION OF LIGAND STRUCTURE

Strelnikova I.V.^{1,2}, Iova A.A.², Ovsyannikov A.S.¹, Islamov D.R.¹, Pyataev A.V.², Litvinov I.A.¹, Gubaidullin A.T.¹, Dorovatovskii P.V.³, Solovieva S.E.^{1,2}, Antipin I.S.^{1,2}

¹Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

²Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

³National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation
JStrelnikova@yandex.ru

The ability to control the spin states of Fe(III) complexes using different external stimuli (light irradiation, temperature, pressure) as well as targeted ligand chemical modification, path new ways for the development of advanced materials [1]. Understanding the interplay between molecular structure and spin state plays the crucial role in rational design of such Fe(III) based coordination compounds. The key to control the functions of these complexes such as spin-transition, catalytic activity [2] and ferromagnetism [3] can arise from the creating the specific coordination environments for metal ions.

In this work we report on synthesis and structure of new Fe(III)-complexes based on (thia)calix[4]arene Schiff base ligands bearing iminophenolic coordinating sites with anchored substituents of various size and electron effects. The spin states of obtained dinuclear Fe(III) complexes have been studied using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. As a result, the once reversible solvent-induced Low Spin (LS) - High Spin (HS) state transition has been firstly evidenced for Fe(III)-complexes based on calix[4]arene derivatives. Moreover, the temperature depended spin-crossover behavior triggered by the guest inclusion into the hydrophobic calix[4]arene cavity has been observed. For thiacalix[4]arene Schiff base derivatives, it was revealed that the spin state is strongly depended of substituent nature, disposed at the iminophenolic moiety.

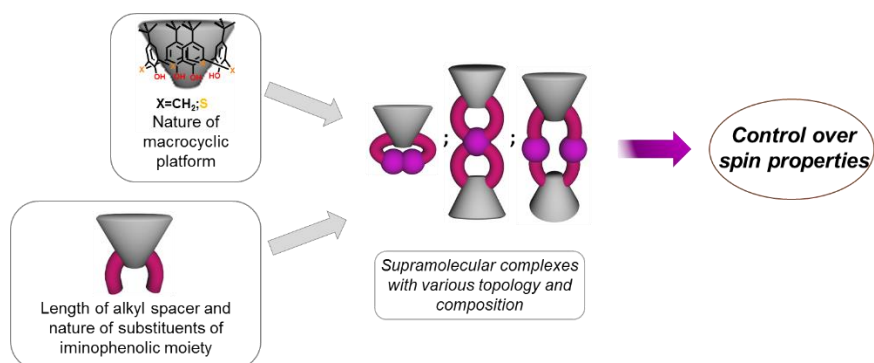


Figure 1. New dinuclear Fe(III)-complexes based on calix[4]arene and thiacalix[4]arene derivatives

REFERENCES

1. Strelnikova I., Shutilov I., Ovsyannikov A., Islamov D., Pyataev A., Gerasimova T., Khamatgalimov A., Khrizanforov M., Gubaidullin A., Burilov V., Solovieva S., Antipin I., *CrystEngComm*, 2024, 26, 3973-3988.
2. Santoro O., Redshaw C., *Coord.Chem.Rev.*, 2021, 448, 214173.
3. Zabala-Lekuona A., Seco J.M., Colacio M., *Coord.Chem.Rev.*, 2021, 441, 213984.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 22-73-10139).

VARIATION OF MOLECULAR STRUCTURE AS A TOOL FOR CREATING EFFICIENT LUMINOPHORES BASED ON LANTHANIDE DIKETONATE COMPLEXES

Ilya Taydakov¹, Alisia Tsorieva¹, Trofim Polikovskiy¹, Vladislav Korshunov¹, Tatiana Vlasova², Victoria Gontcharenko¹, Sergey Zanizdra¹ and Daria Metlina¹

¹*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninskiy Prospekt, 119991 Moscow, Russia*

²*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
47 Leninsky Prospekt, 119991 Moscow, Russia
taidakov@gmail.com*

The rational design of efficient luminophores based on lanthanide complexes represents a pressing challenge in the fields of modern coordination chemistry and chemical materials science. One such approach is based on the optimisation of the energy transfer pathways between the organic ligand and the central emitter ion.

It has been established that the introduction of halogens or other heavy heteroatoms into various fragments of 1,3-diketonate ligands exerts a considerable impact on a multitude of factors that dictate the efficacy of the ligands. These factors encompass those that govern the efficiency of energy transfer and electronic excitation. In particular, this modification of the structure allows for the flexible tuning of the energies of the corresponding singlet and triplet levels of the ligand. Furthermore, it inhibits the undesirable processes of non-radiative relaxation of excited states. In certain instances, it is even possible to entirely "switch" the pathways of excitation energy transfer between the ligand and the ion.

This communication will provide a detailed account of the various structural modifications of 1,3-diketonate ligands and their impact on the photophysical properties of the resulting ligands. Furthermore, the impact of these alterations on the luminescent characteristics of the neutral coordination compounds of selected trivalent lanthanides will be examined.

The synthetic part of the project was supported by the Ministry of Science and High Education of the Russian Federation by the project FFZZ-2022-0012.

CONTROL OF OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CYMANTRENYLETHYLDIIMIDES

Telegina L.N.¹, Kelbysheva E.S.¹

¹ *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS,
Vavilova, 28 Moscow, 119334, Russia
popova-ln@mail.ru*

Donor-acceptor compounds have found wide application in the creation of organic semiconductor devices. One of the methods for creating materials with specified properties based on them is the development of structures with different alternations of electron donors (D) and acceptors (A) [1]. We studied the effect of the cymantrenylalkyl fragment at the nitrogen atom of the imide ring on the properties of compounds and demonstrated the possibility of creating hybrid acceptor molecules of the A¹-A² type [2]. In order to find ways to synthesize new donor-acceptor compounds, a method for preparing unsymmetrical pyromyllite diimides was developed (see Figure 1). The effect of an organic substituent on N on their optical and electrochemical properties before and after impact of light was studied.

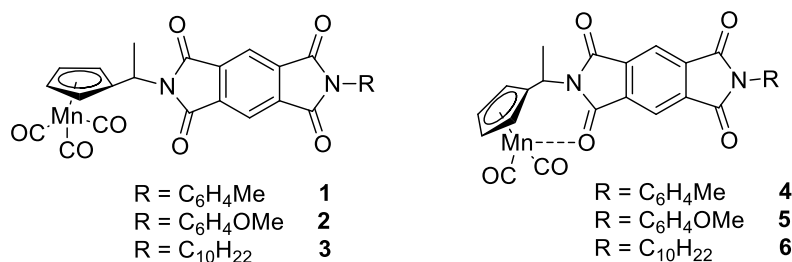


Figure 1. Unsymmetrical pyromyllite diimides based on cymanthrene

The synthesis of diimides was carried out by the method of competitive thermal interaction of pyromyllite anhydride and a mixture of organometallic and organic amine. Study of IR and UV-visible spectra before irradiation showed that the nature of the organic substituent affects the vibrations of the C=O groups of the imide fragment and the ratio of absorption band intensities at 290 and 330 nm. As a result of irradiation, the formation of dicarbonyl chelates is observed, the maximum of the absorption band and the kinetic stability of which also depends on the substituent at 2N. Investigation of electrochemical properties by cyclic voltammetry before and after impact of light showed that not only the reduction potential of the imide group, but also the oxidation of the cymantrenyl group depends on which substituent - aromatic or alkyl - is located at the second nitrogen atom of the imide fragment.

Thus, it is possible to control accurately the optical and electrochemical properties of cymantrenyl diimides by changing the nature of the substituent at the second nitrogen.

REFERENCES

1. Tang A., Cong P., Dai T., Wang Z., Zhou E. *Adv. Mater.* 2024, 36, 2300175.
2. Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Alekseev V.G., Telegina L.N. *ChemistrySelect*, 2023, 8, e202204162.

The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (grant 23-23-00192).

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE ALKALI METAL IONS ON THE STRUCTURING OF CAGELIKE Cu_4 -SILSESQUIOXANES

Zueva A.Y.^{1,2}, Bilyachenko A.N.^{1,2}, Ragimov K.G.³

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

²Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³Baku State University, Baku, Azerbaijan

E-mail: annazueva1712@yandex.ru

Metal complexes based on silsesquioxane $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ligand matrixes are distinguished by their enormous structural variety. Moreover, well known cagelike matallasilsesquioxanes are promising materials for various applications [1].

It is known that cagelike copper-silsesquioxanes containing alkali metal ions have the ability to supramolecular assembly, but the general regularities of this phenomenon remained misunderstood. In our study, the influence of the size of alkali metal ion in the Li-Na-K-Rb-Cs series on the self-assembly and supramolecular assembly of Cu_4 -phenylsilsesquioxanes has been explored. A large family of "alkaline" Cu_4 -silsesquioxanes, including coordination polymers, was obtained (Fig. 1).

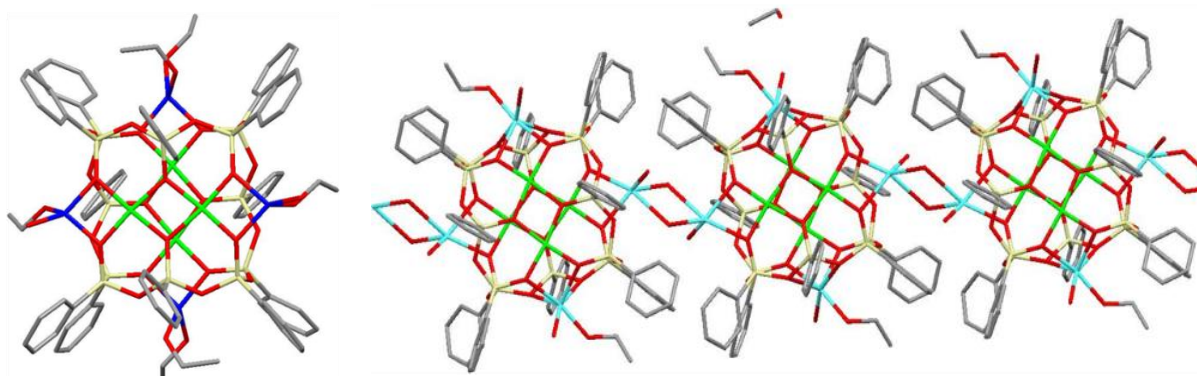


Fig. 1. Left. An island-like complex Li_4Cu_4 . Right. 1D coordination polymer Na_4Cu_4 .

It has been established that lithium-containing complexes do not form coordination polymers. Sodium ions form coordination polymers only in the presence of water molecules, and potassium cations - depending on the nature of the solvating ligands. The large radius of Rb and Cs ions leads to the guaranteed production of 2D coordination polymers.

The report will present details of the synthesis, structure and catalytic properties.

REFERENCES

1. Bilyachenko A.N., Nuno Reis Conceição, M Fátima C Guedes da Silva, Kamran T. Mahmudov, G.B. Shul'pin, Armando J. L. Pombeiro // Synthesis and Applications in Chemistry and Materials. 2024. Vol. 11. P. 245-279.

This work is supported by the Russian Science Foundation (RSF grant 22-13-00250).

СИНТЕЗ АМИДИНАТОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ЦИРКОНИЯ

Андреев М.В.¹, Акишкина Ю.А.^{1,2}, Фролов М.А.¹, Бурлаков В.В.¹

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

hcc.andreev@gmail.com

Развитие наиболее селективных, дешевых и экологичных, с минимумом побочных реакций, процессов образования С–С и С–Х-связей, продиктованное современными мировыми тенденциями, ставит перед исследователями задачу по постоянному поиску новых и совершенствованию решений известных проблем. Одним из актуальных вопросов является синтез различных замещенных амидинов RC(NH)NR₂. Благодаря структурному сходству с биологически распространенными гуанидинами амидины широчайшим образом распространены в медицине.

Недавно мы нашли, что сгенерированные *in situ* ацетиленовые комплексы цирконоцена способны реагировать с алифатическими нитрилами с образованием цирконаазациклопентадиеновых комплексов. Те, в свою очередь, способны при нагревании вступать в реакцию с еще одной молекулой нитрила с образованием уже бициклических производных цирконоцена, содержащих амидиновый фрагмент.

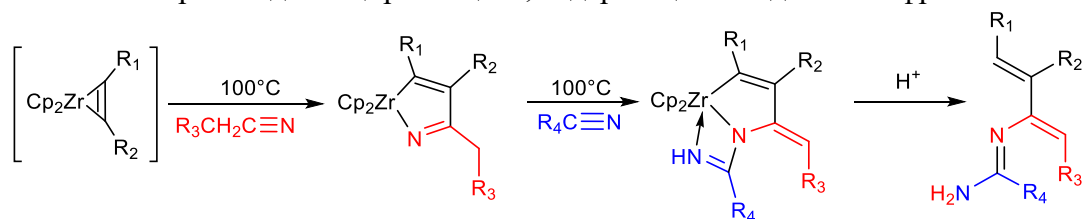


Схема 1. Синтез и протолиз амидинов цирконоцена.

Данный подход позволяет проводить последовательную сборку амидиновой функциональной группы в координационной сфере циркония, исходя из ацетиленов и различных нитрилов. В то же время, использование динитрилов C5–C8 приводит к их внутримолекулярной циклизации, с образованием циклов вплоть до девятичленных. Последующее демеаллирование посредством протолиза приводит к высвобождению органических амидинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akishkina Iu A., Frolov M.A., Smol'yakov A.F., Andreev M.V. INEOS OPEN. 2024, [10.32931/io2328a](https://doi.org/10.32931/io2328a).
2. Andreev M.V., Akishkina Iu. A., Bogdanov V.S., Aysin R.R., Dolgushin F.M., Burlakov V.V. *Organometallics*, 2023, 42, 1115–1124.
3. Andreev M.V., Bogdanov V.S., Aysin R.R., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Burlakov V. *Organometallics*, 2022, 41, 1631–1639.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00326.

КАРКАСНЫЕ МЕДЬМЕТИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНЫ С ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Артеев И.С.^{1,2}, Биляченко А.Н.¹, Хрусталёв В.Н.³, Шульпина Л.С.¹, Рагимов К.⁴

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

⁴Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Азербайджан Az 1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23
vanua14v38@gmail.com

Каркасные металлорганосилесквиоксаны — крупное семейство (поли)ядерных соединений, обладающих большим разнообразием молекулярных архитектур и свойств. Наиболее изучены фенилобрамленные КМОС, для которых детально исследована каталитическая активность в реакциях окисления углеводородов [1]. Представляющие значительный интерес метилзамещенные КМОС остаются значительно менее изученными, в частности, в литературе нет сведений о метильных КМОС с дифосфиновыми лигандами.

В данной работе впервые были синтезированы и охарактеризованы метильные КМОС с дифосфиновыми лигандами: *dppe* и *dpptm*. Данные соединения обладают рекордной нуклеарностью среди всех метильных КМОС. Так, соединение 1 с *dppe* представляет собой 14-ядерный комплекс (Рис. 1).

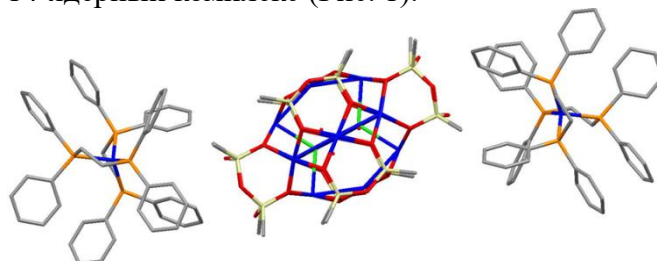


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 1.

В структуре всех полученных соединений фосфиновый лиганд не входит в силоксановую матрицу, а вместо этого координирует часть ионов металла с образованием комплексного катиона, восстанавливая Cu(II) до Cu(I) . Анионной компонентой полученных соединений является $\text{Si}_{16}\text{Cu}_{12}$ -каркас уникального структурного типа «батискаф». Его интересной особенностью является инкапсулирование в его внутреннюю полость анионов различного типа: карбоната и хлорида для соединения 1 и хлорида и гидроксида для соединения 2.

Для соединения 1 была исследована каталитическая активность в реакциях гомогенного окисления алканов и спиртов пероксидом водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shul'pin G.B., *J. Organomet. Chem.*, 2017, 849–850, 201–218.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00250.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПИРРОЛИДИНИЕВЫХ АМФИФИЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЛИПИДНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ

Бабкин Р.А.^{1,2}, Васильева Э.А.¹, Валеева Ф.Г.¹, Кузнецов Д.М.¹, Амерханова С.К.¹, Волошина А.Д.¹, Зуева И.В.¹, Петров К.А.¹, Захарова Л.Я.^{1,2}

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.*

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68
romanbabkin691@gmail.com*

Активно развивающимся направлением исследований является разработка наносистем для доставки лекарственных веществ различной направленности. Липидные носители получили наибольшее применение благодаря их биосовместимости, отсутствию токсичности, возможности инкапсулирования широкого ряда лекарств различной природы. Катионные амфифилы могут быть использованы для придания положительного заряда липидным системам с целью облегчения их транспорта через биологические барьеры, такие как кожа, слизистые, гематоэнцефалический барьер.

Синтезирована новая гомологическая серия катионных пирролидиниевых амфифилов, содержащих гидроксиэтильный фрагмент во втором положении (MPS-n (ОН), где n=10, 12, 14, 16). Методами тензиометрии, кондуктометрии и флуориметрии было обнаружено классическое снижение критической концентрации мицеллообразования с ростом длины алкильного фрагмента ПАВ (от 15 мМ до 1 мМ). Высшие гомологи проявили высокоселективную антибактериальную активность в отношении метициллин-резистентного золотистого стафилококка MRSA-1, превосходящую действие известного антибиотика ципрофлоксацина (минимальная ингибирующая концентрация 0.5 мкг/мл). На следующем этапе MPS-n (ОН) были использованы для модификации липосом на основе фосфатидилхолина с целью придания им положительного заряда. В полученные наноносители загружен антидот пралидоксим хлорид (2-ПАМ) для интраназальной терапии острого отравления пестицидами. Сформирована оптимальная лекарственная композиция путем подбора длины алкильного фрагмента ПАВ, мольного соотношения компонентов и концентрации субстратов. Обнаружено, что гибридные липосомы обладают стабильностью более 6 месяцев. Методом динамического и электрофоретического рассеяния света определен гидродинамический диаметр (70-90 нм) и дзета-потенциал (+10 до +55 мВ) катионных липосом. Эффективность инкапсулирования 2-ПАМ в наноконтейнерах составила 67%. Методом флуоресцентной микроскопии показано, что модифицированные липосомы способны проникать в мозг крыс через слизистую оболочку носа. В группе крыс, которым интраназально вводили 2-ПАМ, инкапсулированный в катионные липосомы, степень реактивации АХЭ составила $25 \pm 5.1\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-10033.
<https://rscf.ru/project/23-73-10033/>.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Болотин Д.С.¹

¹Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Петергоф, Университетский проспект, д. 26.
d.s.bolotin@spbu.ru

Органокатализ является привлекательной альтернативой металлокомплексному катализу, вследствие существенного меньшего пагубного воздействия на окружающую среду и низкой чувствительности органокатализаторов по отношению к кислороду воздуха и влаге. Одним из направлений развития области электрофильного органокатализа является создание аналогов металлокомплексных катализаторов, имеющих в качестве центрального атома неметалл с кинетически лабильной координационной вакансией. Такие катализаторы сочетают в себе высокую активирующую способность, экологичность и высокую стабильность по отношению к кислороду и воде.

В докладе будут обсуждаться последние экспериментальные данные о кинетике реакций в присутствии катионных халькогенорганических и галогенорганических соединений (Рисунок 1), а также производных ксенона, раскрывающих суть наблюдаемых каталитических эффектов. Отдельное внимание будет уделено созданию тандемных каталитических систем с участием носителей сигма-дырок и нетипичные пути катализа с участием таких соединений [1-5].

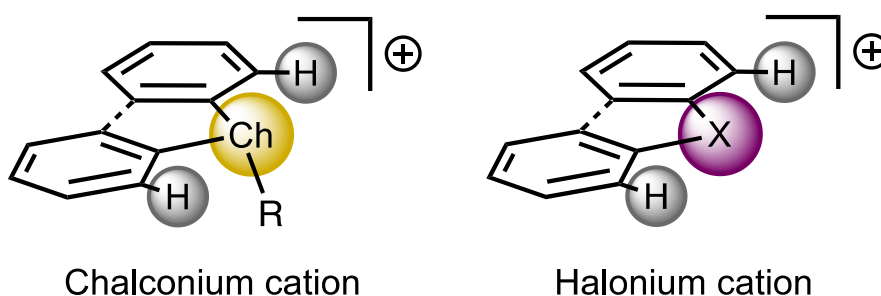


Рисунок 1. Структуры халькониевых и галониевых катионов, используемых для катализа

ЛИТЕРАТУРА

1. Sysoeva A.A., Il'in M.V., Bolotin D.S. *ChemCatChem*, 2024, e202301668.
2. Puntin I.O., Sysoeva A.A., Il'in M.V., Bolotin D.S. *ChemCatChem*, 2024, e202400672.
3. Il'in M.V., Safinskaya Ya.V., Polonnikov D.A., Novikov A.S., *J. Org. Chem.*, 2024, 89, 2916–2925.
4. Polonnikov D. A., Il'in M. V., Safinskaya Y. V., Aliyarova I. S., Novikov A. S., Bolotin D. S., *Org. Chem. Front.*, 2023, 10, 169–180.
5. Sysoeva A. A., Novikov A. S., Il'in M. V., Bolotin D. S., *Catal. Sci. Technol.*, 2023, 13, 3375–3385.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10003.

СТРОЕНИЕ *N*-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АМИДОВ (ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)УКСУСНОЙ И ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

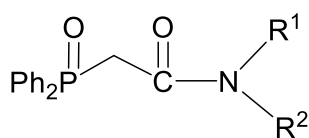
Верещагина Я.А.¹, Кузнецова А.А.¹, Чачков Д.В.², Бондаренко Н.А.²

¹*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
yavereshchagina@gmail.com*

Производные карбамоилметилфосфиноксидов и диамиды дигликолевой кислоты известны как эффективные экстрагенты редкоземельных элементов и актиноидов из растворов минеральных кислот [1-3]. Несмотря на продолжительное практическое использование этих соединений, их пространственное строение изучено в малой степени, причем преимущественно в твердом состоянии.

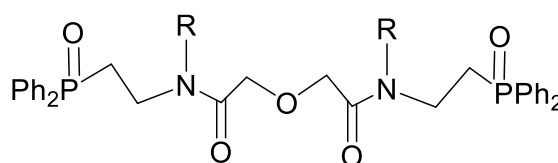
Мы исследовали конформационное поведение соединений 1-10 в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии (DFT B3PW91/6-311++G(df,p), включая CPCM модель).



R¹ = R² = Et **1**; Bu **2**; Oct **3**;

R¹ = -CH₂P(O)Ph₂, R² = Bu **4**;

R¹ = -(CH₂)₂P(O)Ph₂; R² = Me **5**; Bu **6**; Oct **7**;



R = Me **8**, Bu **9**, Oct **10**

Экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфорилсодержащих амидов показал, что в растворе *N,N*-диалкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты 1-3, *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)алкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты 4-7 и бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорил-этил)]амиды дигликолевой кислоты 8-10 существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм, дополнительно стабилизированных различными внутримолекулярными водородными контактами с участием атомов кислорода фосфорильных и карбонильной групп и атомов водорода метиленового и этиленового мостиков, алкильных заместителей и фенильных колец.

Выявлены особенности строения предпочтительных конформеров соединений 1-10 и их поведения в растворе, и установлено, что именно стерические факторы: наличие амидной плоскости, размер объемных фенильных заместителей и конфигурация алкиленовых мостиков вносят определяющий вклад в реализацию предпочтительных конформеров фосфорилированных амидов различных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 7229-7273.
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. *Усп. химии*, 2016, 85, 943-961.
3. Werner E.J., Biros S.M. *Org. Chem. Front.*, 2019, 6, 2067-2094.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛАТИНА С СУЛЬФАТИРОВАННЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ КРАСНЫХ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Воронько Н.Г.¹, Кузина Т.Д.¹, Кучина Ю.А.¹, Зуев Ю.Ф.², Деркач С.Р.¹

¹«Мурманский арктический университет», Мурманск, Россия
183010, Россия, г. Мурманск, ул. Спортивная, д. 13

²Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ «Казанский научный центр РАН»,
Казань, Россия
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31
voronkong@mstu.edu.ru

Супрамолекулярные комплексы, в том числе собранные из биополимеров, вызывают неуклонно возрастающий интерес, как в фундаментальных, так и в прикладных научных направлениях. Исследования межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий в биополимерных (в частности, в белок–полисахаридных) комплексах, а также – условий формирования комплексов, их структуры и физико-химических свойств позволяют понять процессы, протекающие в живых системах и кроме того – управлять функциональными свойствами комплексов [1].

В качестве белкового (полипептидного) компонента белок–полисахаридных комплексов часто используют желатин [2]. В работе были рассмотрены образцы кислотного (тип А) и щелочного (тип В) желатина из млекопитающих, а также желатина из холодноводных рыб, отличающиеся молекулярной массой, конформационными характеристиками, аминокислотным составом и (соответственно) изоэлектрической точкой [3]. В качестве полисахаридного компонента – образцы сульфатированных полисахаридов красных морских водорослей к-каррагинана и агара.

Показано, что механизм формирования и свойства желатин–полисахаридных комплексов в объеме водной фазы зависят как от внутренних (молекулярные параметры биополимеров и их массовое соотношение), так и от внешних (температура T , рН, ионная сила I) факторов. Спектроскопическими методами установлена природа взаимного нековалентного связывания макромолекул желатина и полисахарида в комплексе [2], отмечено определяющее влияние на неё температуры [4]. Методом турбидиметрического титрования найдены области формирования стехиометричных и нестехиометричных комплексов. Установлено влияние массового соотношения биополимеров и рН водной фазы на размер и ζ -потенциал частиц комплексов (определены методом динамического квазиупругого светорассеяния). Построены фазовые диаграммы водных смесей биополимеров. Предложена качественная схема влияния внешних факторов (T , рН, I) на структуру супрамолекулярных комплексов желатин–сульфатированный полисахарид.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. [et al.]. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, 90, 895-1107.
2. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A. *Polymers*, 2022, 14, 2777.
3. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A. [et al.]. *Gels*, 2024, 10, 486.
4. Voron'ko N.G., Derkach S.R., Vovk M.A., Tolstoy P.M. *Carbohydr. Polym.*, 2016, 151, 1152–1161.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-64-10020.

ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА КАК НОВЫЙ МЕТОД АКТИВАЦИИ ДИНАМИЧЕСКИХ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Воткина Д.Е.¹, Гусельникова О.А.¹, Sylvain Marque,² Постников П.С.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, Томск, Ленина 30

²Aix-Marseille University, France, Marseille
dev2@tpu.ru

За последние полвека органическая химия претерпела значительную эволюцию от молекулярных структур к самоорганизующимся, применение которых основано на динамических ковалентных связях (ДКС) — лабильных взаимодействиях, которые обратимо расщепляются с образованием радикалов и/или ионов. [1] Спектр применения ДКС весьма широк: от синтеза полимерных материалов до создания новых противораковых агентов [2, 3], что порождает необходимость поиска селективного метода инициирования контролируемого разрыва связей при низких энергозатратах.

В последние годы появилось новое междисциплинарное направление исследований, связанное с активацией химических реакций на поверхности наночастиц металлов (Au, Ag, Cu, Al, Pd) за счет возбуждения локализованного плазмонного резонанса при использовании видимого света, причем, зачастую, близкого к инфракрасному, что позволяет проводить ряд химических процессов в исключительно мягких условиях, селективно и с высокими скоростями. [4-6]

Так, нами впервые показана принципиальная возможность плазмон-индуцируемого разрыва ДКС алкоксиаминов при комнатной температуре. [7] Комплексом экспериментальных и теоретических подходов установлен механизм внутримолекулярного возбуждения органического субстрата.

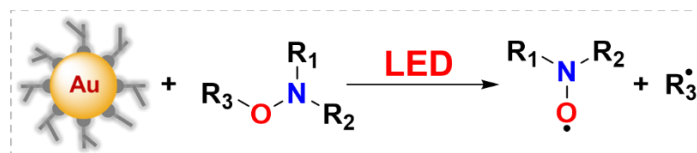


Рисунок 1. Плазмон-иницируемый гомолиз C-ON связи в алкоксиаминах

В качестве подхода к контролю эффективности гомолиза ДКС продемонстрирована возможность варьирования размера плазмон-активных субстратов. Нами было выявлено, что использование наночастиц золота меньшего размера обеспечивает более эффективное протекание реакции, что делает процесс более ресурсоэффективным и экологичным. [8]

ЛИТЕРАТУРА

1. Lehn, J.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 10, 2836-2850.
2. Gimes, D. (Ed.), RSC, 2016, 19.
3. Yoon, J., et. al., *Chem. Rev.*, 2021, 121, 21, 13454.
4. P. Postnikov, et. al., *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 10318–10325.
5. J. Liu et. al., *Nano Lett.*, 2018, 18, 1714–1723
6. O. Guselnikova, et. al., *Chem. Sci.*, 2021, 12, 5591–5598.
7. Pavel Postnikov, et al. *ACS Catalysis*, 2023, 13, 5, 2822-2833.
8. Pavel Postnikov, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2024, 14, 3707-3718.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00127.

САЛИЦИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ, ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Габитова Э.Р.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Маилян М.², Нефедова А.А.¹, Овсянников А.С.¹, Французова Л.В.¹, Лодочникова О.А.¹, Стрекалова С.О.¹, Кононов А.И.¹, Волошина А.Д.¹, Соловьева С.Е.¹, Антипин И.С.²

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

elina81100@gmail.com

В настоящее время актуальным вопросом является поиск новых противоопухолевых агентов, способных сочетать в себе одновременно высокую эффективность и низкую токсичность по отношению к опухолевым и здоровым клеткам соответственно. Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, содержащие асимметрический атом углерода, являются перспективными структурными блоками для разработки противораковых препаратов. Большинство соединений, которые активно используются в медицине, содержат в своей структуре хиральные центры и в большинстве случаев только один из изомеров обладает необходимой биологической активностью. Изучение электрохимических свойств данных структур позволяет значительно расширить область применения производных тиазопиримидинового ряда.

В связи с этим данная работа посвящена синтезу, изучению супрамолекулярной организации в кристаллической фазе, электрохимических и цитотоксических свойств новых салициловых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (Рис. 1) [1-3].

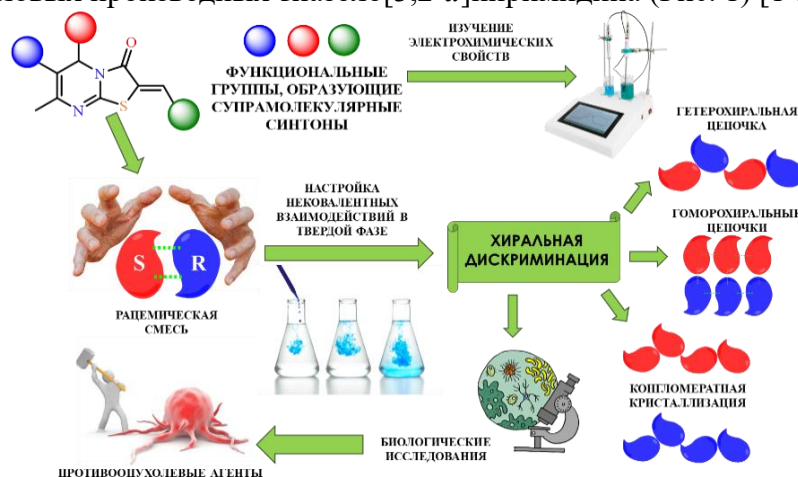


Рисунок 1. Области изучения производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинового ряда

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *Molecules*, 2022, 27(22), 7747.
2. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *Crystals*, 2022, 12(4), 494.
3. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *IJMS*, 2023, 24, 2084.

Работа выполнена за счет гранта РФ и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20125.

РАЗЛИЧНО ЗАМЕЩЁННЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АММОНИЕВЫЕ И ТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ, КАК СИСТЕМА ДЛЯ ТРАНСПОРТА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Гамиров Р.Р., Ахмедов А.А., Бурдюгов Д.В., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
gamirov_21@mail.ru*

Заболееваемость грибковыми инфекциями растет с угрожающей скоростью, от них страдают миллионы людей по всему миру. Поверхностные и подкожные грибковые инфекции поражают кожу, ороговевшие ткани и слизистые оболочки. Несмотря на то, что они редко представляют угрозу для жизни, кожные заболевания, вызываемые грибковыми инфекциями, значительно ухудшают качество жизни человека. В свою очередь системные грибковые инфекции представляют серьезную опасность для жизни в виду трудности их лечения и диагностики. Сравнительно новым подходом для лечения кожных заболеваний является трансдермальная доставка лекарственных соединений – местное воздействие на кожу с помощью наносистем для обеспечения пролонгированного высвобождения и сохранения локализованного эффекта.

Макроциклические амфифилы на основе пиллар[n]аренов представляют особый интерес для создания на их основе наносистем для трансдермальной доставки. Склонность макроциклов к взаимодействиям по принципу «гость-хозяин» позволяет формировать на их основе устойчивые комплексы с различными по природе лекарственными веществами. Наличие симметричного макроциклического остова позволяет варьировать расположение гидрофильных и гидрофобных частей, что позволяет не только эффективно связывать молекулы-гости, но и создавать более сложные самособирающиеся системы. Тип заместителей, их количество, пространственное и структурное положение в макроцикле во многом формирует свойства конечного соединения. Особый интерес представляют монозамещенные пилларарены. Введение только одного фрагмента не оказывает существенного влияния на эффективный размер макроциклической полости и способности к молекулярному распознаванию, а замена оставшихся функциональных групп на заряженные фрагменты позволит получать растворимые в воде соединения. Терпеноиды и их производные обладают высоким потенциалом проникновения через кожный барьер. Объединение особенностей пиллар[n]аренов а также биодоступности и нетоксичности терпеноидов позволит разработать новые, супрамолекулярные системы трансдермальной доставки для эффективной терапии кожных заболеваний.

В этой работе была разработана оригинальная методика региоселективной функционализации макроциклической платформы пиллар[5]арена одним терпеноидным и девятью аммониевыми фрагментами. Состав и структура полученных соединений были подтверждены рядом физических методов, таких как спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , ^1H - ^1H NOESY, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

Методом УФ-титрования установлено, что полученные соединения образуют комплексы с противогрибковым препаратом нистатином в соотношении 1:2. Методом турбидиметрии показано, что полученные вещества взаимодействуют с модельной фосфолипидной мембраной при pH 5.5. Методом ДРС и ПЭМ была оценена способность полученных соединений образовывать самоассоциаты путём самосборки в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-73-00236).

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

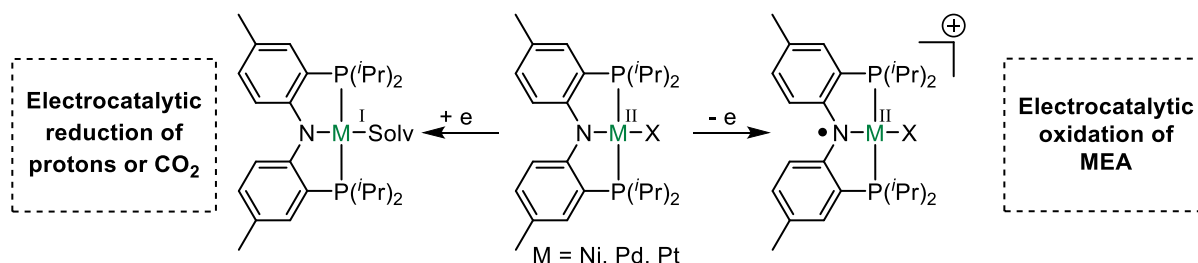
Гафуров З.Н.¹, Морозов В.И.¹, Белкова Н.В.², Яхваров Д.Г.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

E-mail: zufargo@gmail.com

²ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

В последние годы использование комплексов с пинцерными лигандами для различных каталитических процессов неуклонно растет. Пинцерные лиганды привлекают своей синтетической универсальностью, которая позволяет тонко настраивать электронные и стерические свойства, образуя комплексы с заданными полезными свойствами [1].



В докладе будет рассмотрено электрохимическое поведение ряда комплексов никеля (II), палладия (II) и платины (II) с пинцерным лигандом на основе дифениламина, изученное методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза, а также *in situ* ЭПР- и УФ-спектроскопии. Будет показано, что окисление данных комплексов приводит к образованию стабильных аминил-радикальных комплексов, являющихся медиаторами процесса электроокисления аминов; в то время как восстановление этих систем приводит к d⁹ производным, активным в процессах электрокаталитического выделения водорода и восстановления углекислого газа [2,3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gafurov Z.N., Yakhvarov D.G., et al. *Molecules*, 2021, 26, 4063.
2. Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Yakhvarov D.G., et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2024, 956, 118084.
3. Mikhailov I.K., Gafurov Z.N., Yakhvarov D.G., et al. *Appl. Magn. Reson.*, 2024. DOI: 10.1007/s00723-024-01710-7

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01215.

ГИБРИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ – МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МЕДИЦИНЫ

Ванчугова Л.В., Валуев И.Л., Дюдина В.А., Миронова М.В., Горшкова М.Ю.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
Москва, Ленинский проспект, 29*

В настоящее время полимерные системы, способные программируемо изменять свои свойства в процессе эксплуатации находят широкое применение, в частности, для создания материалов реконструктивно-восстановительной и косметической хирургии. Синтетические малотоксичные биосовместимые полимеры акриламида и его производных и природные полимеры представляются перспективной основой для подобных материалов. К неоспоримым достоинствам этих материалов относится их способность изменять свои физико-механические свойства при изменении некоторых параметров организма (температуры, рН и т.п.). Целью данной работы является создание гидрогелевых полимерных материалов для формирования постоперационных полостей в мягких тканях, для чего предполагается использовать гидрогели с высокой степенью набухания. Увеличение размеров лиофилизированных гидрогелей, помещенных в операционную полость, в процессе набухания за счет взаимодействия с жидкостями организма или со специально вводимой физиологической жидкостью, будет обеспечивать формирование внутренней полости необходимой формы и размера. Выбор гидрогелей на основе сшитых сополимеров диэтилакриламида и акриловой кислоты, был обусловлен возможностью регулирования их параметров - степени набухания и механической прочности в широких пределах. Варьирование мольного соотношения сомономеров, типа сшивателя и его количества позволило получить гидрогели с высокими степенями набухания $S_R=200-300$, структура которых была исследована методами ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа и СЭМ. По данным метода ротационной реометрии синтезированные гидрогели обладали достаточно высокими значениями модуля упругости (до 40 кПа). Однако диапазон значений амплитуды деформации, в котором деформирование гидрогеля происходило без разрушения его структуры, был узким. С целью оптимизации механических свойств материала в систему вводили природный полисахарид - альгинат натрия. Это приводило к существенному изменению надмолекулярной структуры гидрогеля и его морфологии, выражающееся в уменьшении размера пор, согласно данным СЭМ. Гибридные гидрогели, сформированные взаимопроникающими полимерными сетками, характеризовались меньшей хрупкостью, большей эластичностью и расширением диапазона значений амплитуды деформации в 20 раз, однако при этом модуль упругости гидрогеля уменьшился. Интересно, что степень набухания армированных гибридных гидрогелей изменилась незначительно.

Таким образом, предложен подход к созданию гидрогелевых материалов, сочетающих способность к высоким степеням набухания с регулируемыми механическими свойствами, основанный на использовании для формирования гидрогелей системы взаимопроникающих сеток. Полученные результаты могут составить основу создания материалов для восстановительной медицины, способных формировать внутренние послеоперационные полости в организме.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН". Авторы выражают благодарность с.н.с. ИНХС РАН А.Н. Тавторкину за выполнение исследований методом СЭМ.

АССОЦИАТЫ ДИФИЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ТЕМПЛАТЫ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ

Дементьева О.В.¹, Шишмакова Е.М.¹, Зиновьев Т.В.², Рудой В.М.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

dema_ol@mail.ru

Проблемы капсулирования и доставки различных функциональных веществ (прежде всего, нерастворимых или малорастворимых в воде), а также их контролируемого высвобождения имеют большое значение для биомедицины, фармацевтики, защиты материалов и т. д.

В докладе обсуждаются преимущества новой концепции создания высокоемких мезопористых частиц-контейнеров (МЧК) из кремнезема, позволяющей совмещать стадии синтеза частиц и их загрузки одним или несколькими целевыми соединениями. Она основана на использовании ассоциатов дифильных функциональных соединений (антисептиков, противораковых препаратов и ингибиторов коррозии) в качестве темплатов при золь-гель синтезе МЧК.

Основное внимание уделяется следующим вопросам.

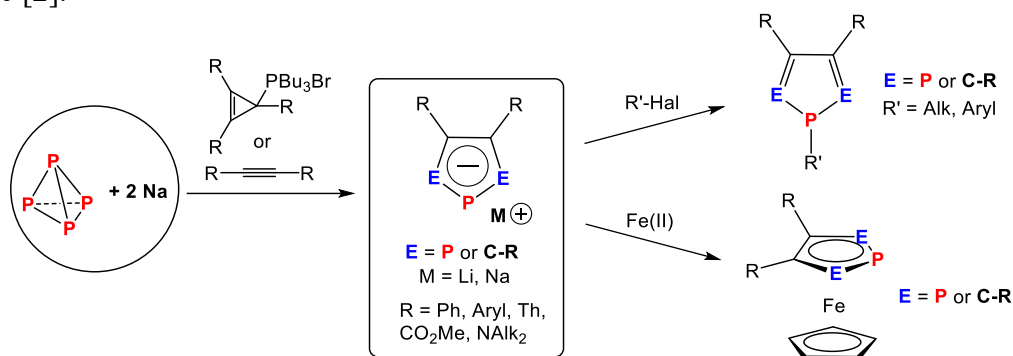
- Анализ закономерностей формирования гибридных темплатов, представляющих собой мицеллы дифильных соединений (в том числе, смешанные), содержащие гидрофобный солюбилизатор.
- Определению влияния структуры и состава темплата, а также условий синтеза МЧК на их морфологию и содержание капсулированных препаратов.
- Изучению особенностей перехода капсулированных соединений в окружающую среду и поиску путей управления этим процессом.
- Разработке способов модификации кремнеземной матрицы МЧК путем введения в ее состав функциональных групп (например, тиольных).
- Оценке перспектив использования полученных МЧК для создания нанокompозитов (в том числе антибактериальных и/или противокоррозионных покрытий).

ФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД АНИОНЫ - СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Загидуллин А.А., Безкишко И.А., Лакомкина А.Р., Милюков В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, ул. академика Арбузова, д. 8
zagidullin@iopc.ru

Фосфациклопентадиенид (фосфолид) анионы представляют собой универсальные строительные блоки для синтеза фосфорорганических гетероциклических соединений и создания на их основе молекулярных материалов с практически полезными каталитическими, оптическими, люминесцентными и магнитными свойствами [1]. Разработка удобных методов синтеза фосфолид анионов и их производных путем функционализации элементного (белого) фосфора P₄ представляет значительный интерес [2].



В ходе исследований разработан атом-эффективный метод получения 1-моно-[3], 1,2-ди-[4] и 1,2,3-трифосфолид-[5] анионов из белого фосфора P₄, щелочных металлов и неопределенных соединений (алкинов и циклопропенильных солей). Взаимодействие с различными алкилгалогенидами приводит к образованию новых P-гетероциклов, а именно 1-моно-, 1,2-ди- и 1,2,3-трифосфолов. Реакция с комплексами железа(II) была использована как удобный способ синтеза ряда новых фосаферроценов [6]. Также получены результаты по применению производных фосфолидов (фосфолов и их [4+2] циклоаддуктов, фосаферроценов) для конструирования люминесцентных материалов и гомогенных катализаторов асимметрических и редокс-переключаемых реакций (гидросилилирование и Au-катализируемая циклизация) [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zagidullin A. et al. *Russ. Chem. Rev.* 2014, 83, 555; *Mendeleev Commun.* 2013, 23, 117.
2. Zagidullin A., Petrov A., Bezkishko I. et al. *Russ. Chem. Bull.* 2021, 70, 1260.
3. Oshchepkova E. et al. *Dalton Trans.* 2018, 47, 11521; *Inorg. Chem. Comm.* 2021, 134, 108949.
4. Zagidullin A.A., Khrizanforov M.N. et al. *J. Organomet. Chem.* 2021, 956, 1221222.
5. Bezkishko I., Zagidullin A., Petrov A. et al. *J. Organomet. Chem.* 2017, 844, 1.
6. Zagidullin A. et al. *Inorg. Chem. Front.* 2022, 9, 2608; *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e2022030.
7. Zagidullin A. et al. *Dalton Trans.* 2019, 48, 4677; *Catal. Today* 2017, 279, 142.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТЫ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ – ПЕРВЫЙ ПРИМЕР УСТОЙЧИВЫХ МОФ НА ОСНОВЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ

Ильичев В.А., Рогожин А.Ф., Бочкарев М.Н.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д. 49.
ilichev@iomc.ras.ru*

Люминесцентное поведение координационных соединений двухвалентных лантаноидов (прежде всего европия иттербия и самария), в отличие от их трехвалентных аналогов, характеризуется непредсказуемостью и широкими спектральными полосами, положение которых крайне чувствительно к лигандному окружению. При этом, замена вспомогательных лигандов в дигалогенидах европия является основным способом варьирования люминесцентного поведения Eu^{2+} . В рамках поиска новых люминофоров на основе двухвалентных лантаноидов, не содержащих галогенидные анионы, были получены тетрацианидоборатные соли Eu^{2+} и Yb^{2+} - $\text{Ln}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (1), Yb (2)). По данным монокристаллического РСА, 1 является 3D МОФ, в котором тетрацианидоборатный анион выполняет роль тетратопного линкера, а в порах содержится одна молекула THF на каждый ион лантаноида. Более того, тетрацианидоборат европия (в отличие от иттербиевого аналога) термически стабилен (до 400 °С) и не окисляется на воздухе, а также проявляет необычайно эффективную фотолюминесценцию красного цвета при комнатной температуре и термохромизм люминесценции в диапазоне 77 - 660 К. Этот термохромизм выражается в смещении максимума f-d-излучения Eu^{2+} и сопровождается постепенным выпрямлением угла BCN в анионе тетрацианидобората с ростом температуры (рис. 1).

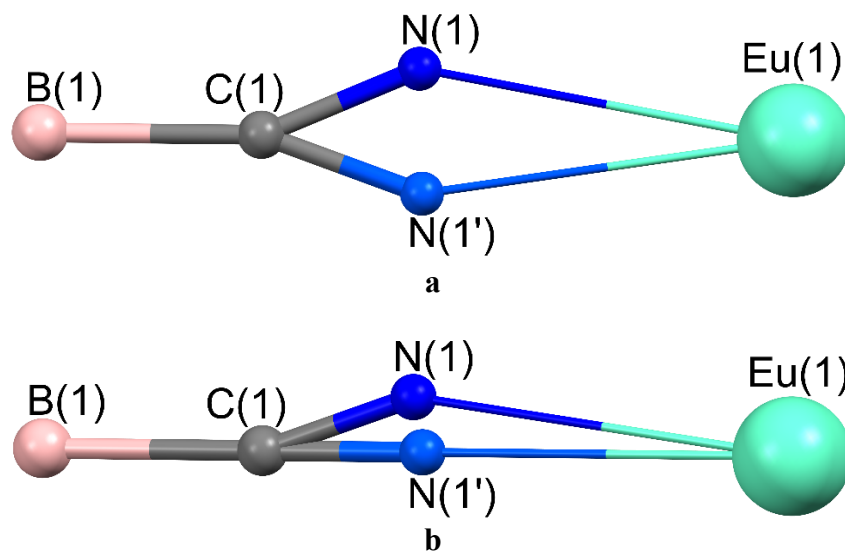


Рис. 1. Строение элементарной ячейки 1 при 100 (а) и 390 К (б) по данным монокристаллического РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-73-10115.

ЦИКЛИЗАЦИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Исаева А.О.¹, Бурангулова Р.Н.¹, Крутов И.А.², Гаврилова Е.Л.¹, Самигуллина А.И.³

¹«Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

²ООО «НПФ Синтол»

125499, Россия, г. Москва, Кронштадтский бульвар, 39

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

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

tasaisaeva@gmail.com

Тиосемикарбазиды и 1,2,4-триазол-3-тионы обладают большим спектром биологической активности. Сведения об их фосфорсодержащих производных ограничиваются единичными примерами [1].

В данной работе представлены ранее неизвестные фосфорилированные ацил-, формилтиосемикарбазиды **1**, полученные на основе гидразидов дифенилфосфинилкарбоновых кислот и показана возможность их гетероциклизации в различных средах (схема 1). Показано, что ацилтиосемикарбазиды в водно-щелочной среде гетероциклизуются в 1,2,4-триазолтионы; формилтиосемикарбазиды подвергаются расщеплению Р-С связи с образованием дифенилфосфиновой кислоты **3** и 5-тиоксо-1,2,4-триазаолидин-3-онов **4** [2]. Было найдено, что фосфорилированные как ацил-, так и формилтиосемикарбазиды в кислой среде образуют фосфорсодержащие тиадиазолы **5**. Исследована основно-катализируемая реакция дифенилфосфинацилтиосемикарбазидов **1.1** с этилбромацетатом и показано, что взаимодействие приводит к образованию ранее неизвестных структурных изомеров фосфорилированных оксатиазолидинов **6** и **7**. Установлено, что образование того или иного структурного изомера оксатиазолидина зависит от заместителя при терминальном атоме азота исходного тиосемикарбазид.

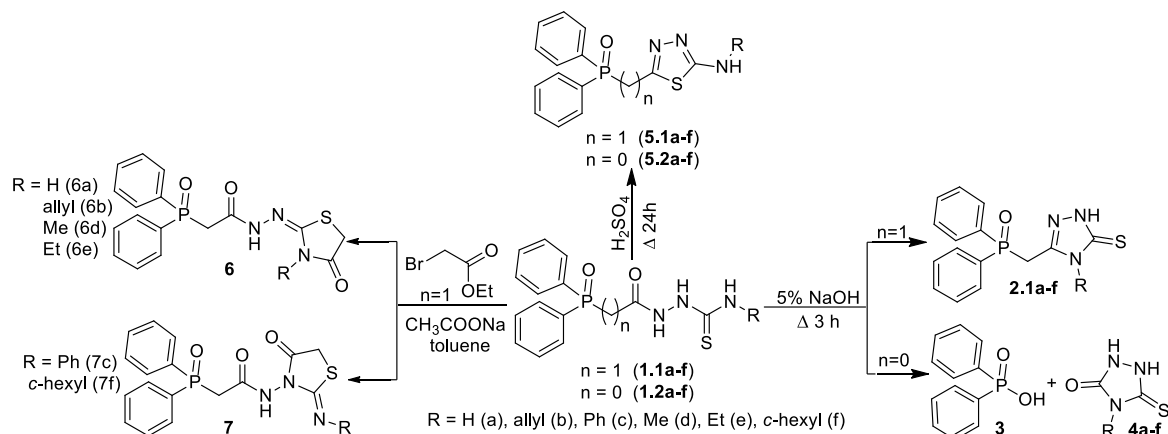


Схема 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krutov I.A., Burungulova R.N., Kornilov S.S., Valieva A.A., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Sinyashin O.G., Semina I.I., Nikitin D.O., Plotnikova A.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, 87, 2794-2800.
2. Исаева А.О., Крутов И.А., Бурангулова Р.Н., Комунарова Д.К., Самигуллина А.И., Гаврилова Е.Л. *Ж. общ. химии*, 2023, 93, 1917-1926.

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ КЛИК-РЕАКЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИСКАЛИКСАРЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Исхакова З.Э.¹, Макаров Е.Г.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Химический институт А.М. Бутлерова, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.
Zarina-ish@mail.ru

Каликсарены являются отличной платформой для создания новых функциональных супрамолекулярных систем. Наличие в их структуре двух активных реакционных центров (арильного каркаса и фенольных гидроксильных групп), открывает возможность легкой их модификации. Введение азидных и алкинильных групп как в каликс[4]арены, так и в тиакаликс[4]арены позволяет применять данные макроциклы в медь (I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения с получением соединений более сложной архитектуры, а сохранение свободных гидроксильных групп на нижнем ободе позволяет получать различные функциональные материалы на их основе.

В данной работе продемонстрирована новая подробная методика получения тетраалкинил замещенного тиакаликс[4]арена со свободными гидроксильными группами, а на основе ранее полученного моноазид производного каликс[4]арена были синтезированы бискаликсарены, содержащие в качестве линкеров пирокатехиновые, гидрохиноновые, ди- и тетраэтиленгликолевые фрагменты (рис. 1). Последние макроциклы были изучены на способность связывания ряда аммонийных солей с использованием метода вытеснения красителя. Также были получены водорастворимые бискаликсарены, содержащие сульфатные группы.

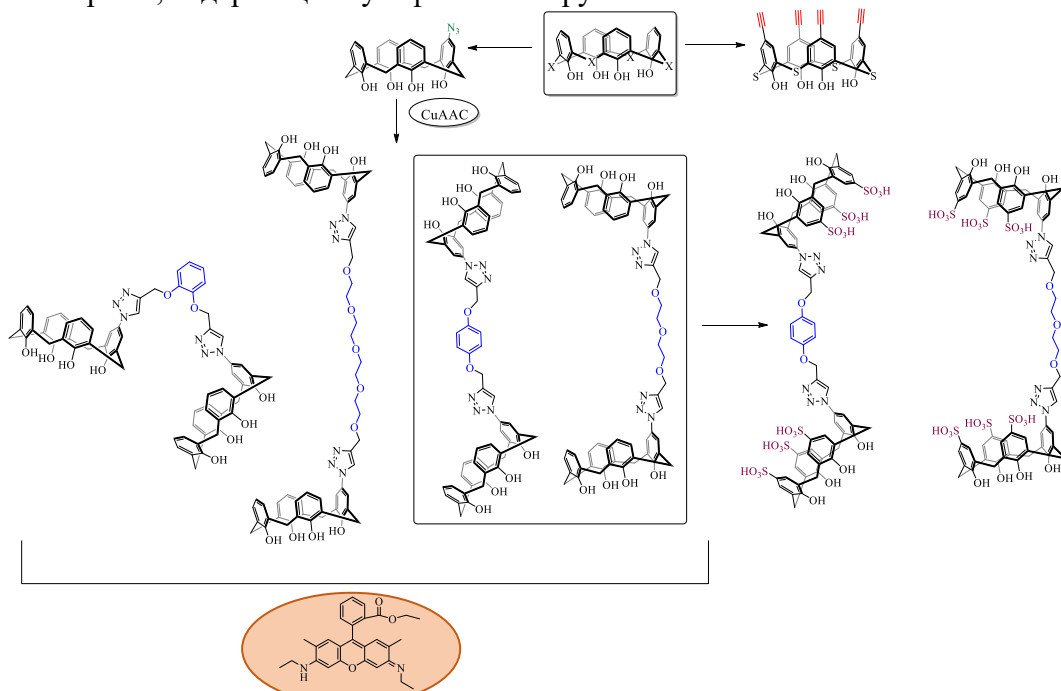


Рис.1. Синтез алкинилсодержащего тиакаликс[4]арена и получение бискаликсаренов

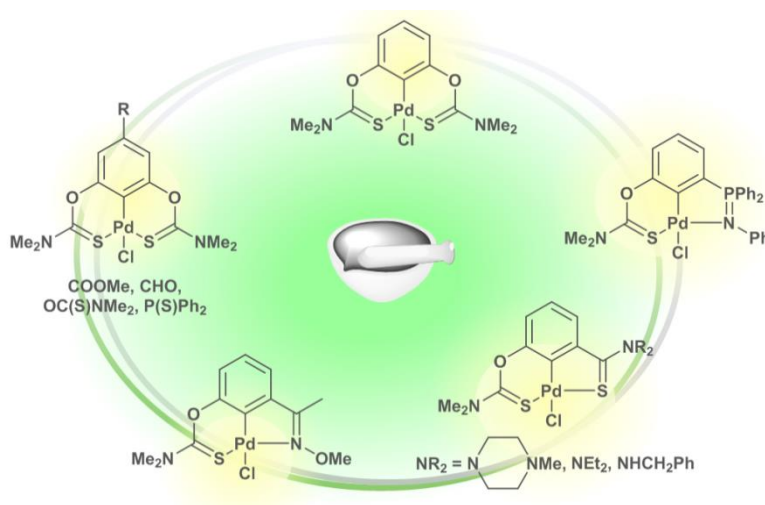
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00291.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) КАК ЭЛЕМЕНТ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ»

Козлов В.А., Алексанян Д.В.

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
fos@ineos.ac.ru

В последнее время в связи с включением механохимии в список десяти приоритетных технологий синтеза химических соединений Международным союзом теоретической и прикладной химии значительно возрос интерес к этому направлению. Эта тенденция находит отражение в развитии экологически безопасных процессов в получении различных классов соединений, включая металлоорганические и координационные [1]. Нами впервые осуществлено прямое циклопалладирование лигандов пинцерного типа при перетирании их с бис(бензонитрильным) комплексом хлорида палладия(II) под действием механической нагрузки как в ступке, так и в вибрационной мельнице. Разработанный подход успешно распространен на ряд функционально замещенных фенолов. Показана возможность получения в условиях твердофазного синтеза новых потенциальных противоопухолевых агентов на основе пинцерных комплексов Pd(II).



Использование эквимольного количества ДМСО, так называемая технология LAG (liquid-assisted grinding), позволило ввести в реакцию с производными бис(тиокарбамоилированного) резорцина малореакционноспособный хлорид палладия(II). Целевые комплексы были получены без дополнительной очистки с количественным выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aleksanyan D.V., Kozlov V.A., Mechanochemical tools in the synthesis of organometallic compounds, *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 287–301.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00267.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Кононов А.И.¹, Стрекалова С.О.¹, Хворова М.А.^{1,2}, Злыгостев А.Д.^{1,2}, Будникова Ю.Г.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

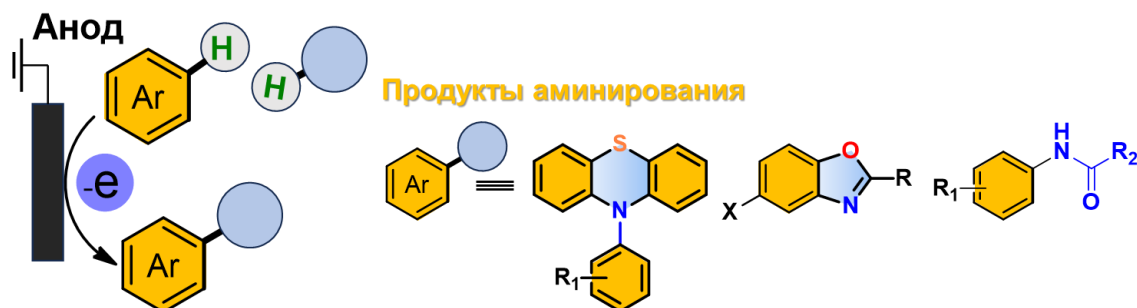
²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

kononovsnz97@gmail.com

Азотсодержащие ароматические соединения с амидными или аминными фрагментами используются в качестве основных компонентов и строительных блоков для создания фармпрепаратов, агрохимикатов и функциональных материалов [1].

К одним из классических способов получения данного класса веществ относится реакция сочетания арилгалогенидов с аминами с использованием дорогостоящих катализаторов на основе Pd, Rh, Ru или стехиометрических количеств Cu, Ni. Такие процессы, как правило, протекают при длительном нагревании с использованием дополнительных реагентов (окислителей, оснований, лигандов) [2]. В последнее время стали востребованы методы электрохимического синтеза, к преимуществам которых можно отнести, что процесс редокс превращения субстратов в продукты осуществляется без участия внешних окислителей или восстановителей, так как процесс протекает за счет электрического тока [3,4].



Была проведена серия реакций аминирования ароматических субстратов в условиях анодного окисления с целью введения амидных и фенотиозиновых фрагментов. В результате соответствующие целевые амиды и амины были получены в одну стадию с выходом до 91%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kerru N., Gummidi L., Maddila S., Jonnalagadda S. *Molecules*, 2020, 25(8), 1909.
2. Massolo E., Pirola M., Benaglia M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, 020(30), 4641-4651.
3. Kärkäs, M. D. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(15), 5786-5865.
4. Strekalova S., Kononov A., Morozov V., Babaeva O., Gavrilova E., Budnikova Y. *Adv. Synth. Catal.*, 2023, 365(19), 3375-3381.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20125.

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕРРОЦЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Кочева А.Н., Дерябин К.В., Исламова Р.М.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр., д. 26.
kocheva-nastyia@mail.ru*

Полисилоксаны — кремнийорганические полимеры, обладающие высокой гибкостью, биоинертностью, термостойкостью и диэлектрическими свойствами. Одним из лучших соединений, способных придать полисилоксанам редокс-свойства, является ферроцен, поскольку он химически устойчив, коммерчески доступен и обладает стабильным редокс-переходом. Так, ферроценилсодержащие полисилоксаны (ФПСы) находят применение в оптоэлектронике и биомедицине, на их основе были разработаны прототипы нейронных имплантатов, биосенсоры, антистатические защитные покрытия и гибкие полупроводники [1,2]. Кроме того, ФПСы обладают электрохромными свойствами [3], т.е. способностью обратимо изменять цвет при приложении потенциала, что позволяет создавать на их основе «умные» окна и гибкие электрохромные покрытия.

В данной работе были синтезированы линейные ФПСы с контролируемым содержанием метил(2-ферроценилэтил)силоксановых звеньев в диапазоне от 20 до 100 мол.% методом анионной гомо- и сополимеризации с раскрытием цикла моно- и тетраферроценилзамещенных циклотетрасилоксанов (Fc_1D_4 и Fc_4D_4) и октаметилциклотетрасилоксана (D_4). Структурный анализ ФПСов был проведён методами жидкостной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и ^{29}Si , гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и циклической вольтамперометрии. Согласно данным ЯМР ^{29}Si спектроскопии, было подтверждено образование полимерных цепей ФПСов посредством анионной гомополимеризации Fc_1D_4 и Fc_4D_4 по появлению новых сигналов атомов кремния в диапазоне от -22.6 до -23.2 м.д., соответствующих полимерной основе, отличающихся от сигналов мономеров при $-20.5 \div (-19.0)$ м.д. Детальное исследование внутримолекулярной структуры сополимеров был проведён по анализу пентад, отличных от сигналов гомополимеров.

Константы сополимеризации Fc_4D_4 и D_4 были определены по методу Файнмана-Росса посредством анализа спектров ЯМР ^{29}Si . С помощью ГПХ были определены молекулярные массы и доказано унимодальное молекулярно-массовое распределение ФПСов. Полученные ФПСы обладают редокс-активностью с потенциалом полуволны в диапазоне $E_{1/2} = 0.4-0.5$ В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amer W.A., Wang L., Amin A.M., Ma L., Yu H. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2010, 20, 605–615.
2. Deriabina K.V., Kocheva A.N., Golovenko E.A., Kirichenko S.O., Islamova R.M. *React. Funct. Polym.* 2024, 204, 106029.
3. Rashevskii A.A., Deriabina K.V., Parshina E.K., Islamova R.M. *Coatings*, 2023, 13, 1282.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00103.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ РЫБНЫЙ ЖЕЛАТИН–АГАР

Кузина Т.Д., Воронько Н.Г., Деркач С.Р.

«Мурманский арктический университет», Мурманск, Россия
183010, Россия, г. Мурманск, ул. Спортивная, д. 13
kuzinatd@mauniver.ru

Смеси белков и полисахаридов представляют собой класс супрамолекулярных систем, молекулы в которых удерживаются вместе за счёт нековалентных взаимодействий их функциональных групп [1, 2]. Наличие таких взаимодействий оказывает модифицирующее – синергетическое – влияние на свойства биополимерных систем, открывая путь к управлению характеристиками получаемых из них функциональных материалов [3]. Особенно высокоперспективны в этом отношении биополимерные гидрогели, растущее число областей применения которых отражает как фундаментальную, так и прикладную значимость изучения их механических свойств и реологического поведения [4].

Использовали образец желатина из шкур холодноводных рыб и сульфатированного полисахарида красных водорослей агара, играющие роль рецептора и субстрата супрамолекулярного комплекса соответственно. Свойства термотропных гидрогелей, полученных посредством охлаждения водных дисперсий биополимеров и их смесей, исследовали методами 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации.

Показано, что введение агара оказывает промотирующее действие на процесс гелеобразования в водных дисперсиях рыбного желатина, ускоряя достижение равновесных значений вязкоупругих характеристик гидрогелей. Получены зависимости реологических параметров (эффективной вязкости, предела текучести, критической амплитуды деформации, модуля упругости на плато) систем рыбный желатин–агар от концентрации полисахарида, иллюстрирующие неаддитивное увеличение их прочности, упругости и хрупкости по отношению к гидрогелям индивидуальных биополимеров. Установленный синергизм связан с вовлечением биополимеров в комплексные нековалентные взаимодействия, присущие супрамолекулярным системам: электростатические взаимодействия при $pH < pI$ желатина и водородные связи [5], результатом которых является упрочнение пространственной сетки зацеплений гидрогеля.

В соответствии с концепцией восприимчивости супрамолекулярных систем к воздействию факторов различной природы [2, 3] продемонстрировано влияние внешних параметров (pH и ионной силы I водной фазы) на реологическое поведение систем рыбный желатин–агар. Определены оптимальные значения pH и ионной силы, способствующие повышению реологических характеристик гидрогелей биополимерных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

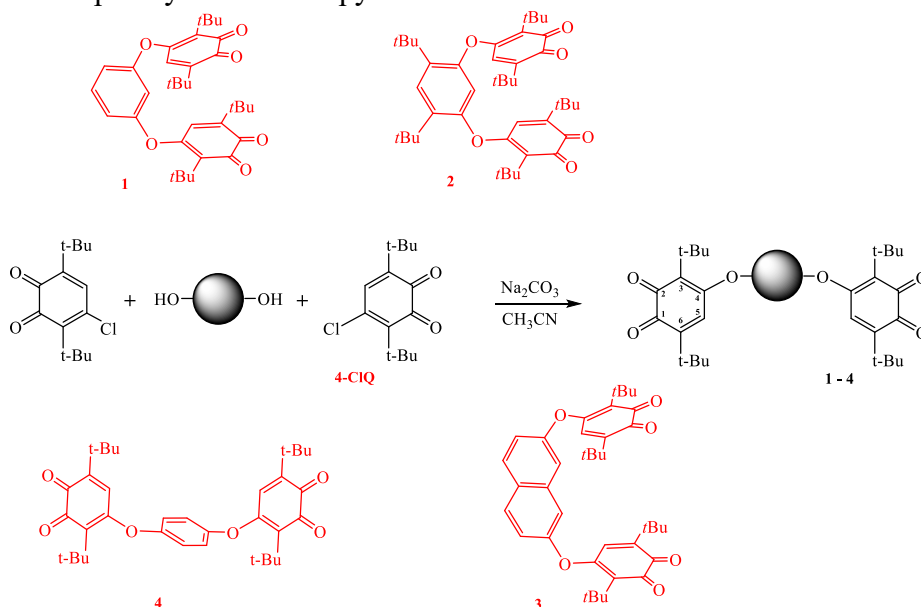
1. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. [et al.]. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, 90, 895-1107.
2. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A. *Polymers*, 2022, 14, 2777.
3. Bealer E.J., Onissema-Karimu S., Rivera-Galletti A. [et al.]. *Polymers*, 2020, 12, 464.
4. Fan Z., Cheng P., Zhang P. [et al.]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, 222, 1642–1664.
5. Воронько Н.Г., Кузина Т.Д., Деркач С. Р. *Наука и образование – 2022 : материалы Всерос. науч.-практ. конф.* В 2 ч. Ч. 2. Изд-во МАУ, 2024, 223-231.

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ И СТЕРИЧЕСКОЙ ЗАГРУЖЕННОСТИ ЛИНКЕРА НА ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ В ДИ-О-ХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

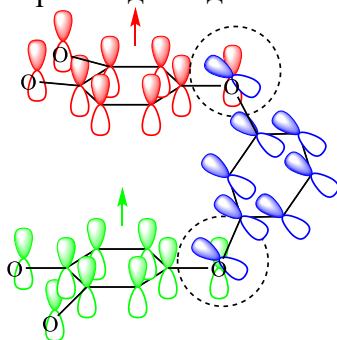
Куропатов В.А.¹, Черкасова А.В.¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д. 49.
viach@iomc.ras.ru

Синтезирована серия ди-о-хиноновых лигандов Q-Linker-Q, собранных из двух стерически экранированных о-хиноновых фрагментов, разделенных диоксиариленовым линкером. В зависимости от топологии линкера, часть из этих ди-о-хинонов пригодны в качестве строительных блоков для дизайна биядерных металламатричных структур. Особенностью этих металламатричных комплексов является наличие внутренней полости, созданной на базе скелета дитопных лигандов. Стенки полости образованы гидрофобными трет-бутильными группами.



Исследование методом спектроскопии ЭПР бирадикальных дивосстановленных форм этих ди-о-хинонов обнаружило необычную особенность: величина энергии обменного взаимодействия между неспаренными электронами, локализованными на диоксоленовых терминальных фрагментах молекулы, не зависит от топологии линкера, и практически эквивалентна для производных ди-о-хинонов **1**, **3** и **4**.



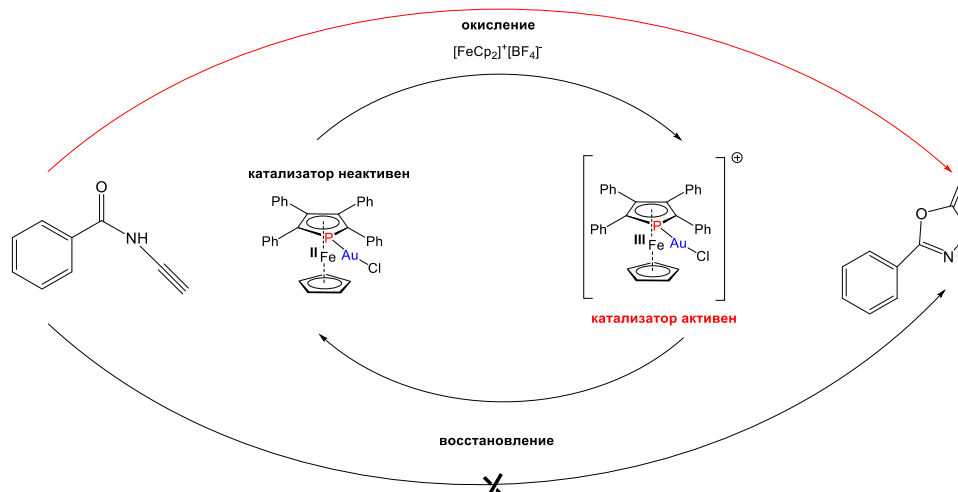
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00373.

ТЕТРААРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ МОНОФОСФАФЕРРОЦЕНЫ - НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ РЕДОКС-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Лакомкина А.Р., Хризанфоров М.Н., Милуков В.А. Загидуллин А.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, ул. Ак. Арбузова 8, Казань, Россия
alena.lakomkina.00@mail.ru

Редокс-переключаемые катализаторы представляют собой один из самых перспективных видов переключаемых катализаторов, используемых для контроля активности и селективности таких реакций, как гидросилилирование, гидроаминирование, полимеризация [1]. В связи с этим большой интерес представляет группа фосфорсодержащих ферроценов – фоспаферроценов, в которых реализуется η^1 тип координации фосфолильного лиганда с каталитическим центром и максимально короткое расстояние между атомом Fe(III) и металлическим каталитическим центром (через 2 связи (Fe-P-ML_n) [2, 3].



Было показано, что монофоспаферроцены могут использоваться в качестве новых лигандов для конструирования редокс-переключаемых катализаторов. Редокс-переключение до Fe(III)-Au(I) позволяет достичь практически полной конверсии *N*-(2-пропин-1-ил)бензамида до 5-метилена-2-фенил-4,5-дигидрооксазола за 6 часов, что в несколько раз лучше литературных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blanco V., Leigh D.A., Marcos V. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 5341–5370.
2. Zagidullin A.A., Lakomkina A.R., Khrizanforov M.N., Fayzullin R.R., Kholin K.V., Gerasimova T.P., Miluykov V.A. *Molecules*, 2023, 28(6), 2481.
3. Zagidullin A.A., Lakomkina A.R., Gerasimova T.P., Samorodnova A.P., Khrizanforov M.N., Bezkishko I.A., Miluykov V.A. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2024, 1013, 123163.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИКРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ

Лежнин П.П.¹, Бермешева Е.В.¹, Бермешев М.В.¹,

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Ленинский проспект, 29
Lezhnin.petr@ips.ac.ru

Поиск эффективных методов синтеза кремнийзамещенных норборненов долгое время привлекает внимание ученых. Норборненовый фрагмент позволяет полимеризовать подобные соединения по двум различным механизмам: аддитивному и метатезисному, что позволяет варьировать свойства получаемых полимеров. Введение силильных групп в полимер приводит к увеличению газопроницаемости при сохранении селективности газоразделения, при этом увеличение числа силильных групп, приходящихся на одно мономерное звено, ведет к усилению данного эффекта. Совокупность этих свойств делает полинорборнены с кремнийорганическими заместителями в боковой цепи привлекательными материалами для мембран для газоразделения.

Однако предложенные ранее методы синтеза подобных соединений были многостадийными [1] и приводили к получению преимущественно к смеси экзо- и эндо-изомеров [2], слабо активных в реакциях полимеризации. Одностадийные же методы синтеза [3] не позволяли получать дикремнийзамещенные производные норборнена.

Для получения дикремнийзамещенных производных норборнена была предложена реакция биссилирования норборнадиена-2,5 различными замещенными дисиланами (Схема 1). Были найдены оптимальные условия этой реакции, приводящие к образованию целевых дизамещенных норборненов и, тем самым, был разработан их одностадийный метод синтеза, не требующий использования труднодоступных кремнийзамещенных олефинов. Полученные мономеры были вовлечены в метатезисную полимеризацию с образованием высокомолекулярных продуктов.

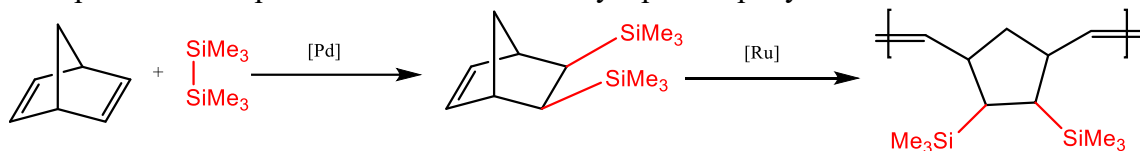


Схема 1. Получение 5,6-бис(триметилсилил)норборнена-2 и его полимеризация

ЛИТЕРАТУРА

1. Gringolts M.L., Bermeshev M.N., Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Effect of substituents on addition polymerization of norbornene derivatives with two Me₃Si-groups using Ni(II)/MAO catalyst, *European Polymer Journal*, 2009, 45, 7, 2142- 2149.
2. Finkelshtein E.Sh., Gringolts M.L., Ushakov N.V., Lakhtin V.G., Soloviev S.A., Yampol'skii Yu.P. *Polymer*, 2003, 44, 2843–2851.
3. Guseva M.A., Alentiev D.A., Bermesheva E.V., Zamilatskov I.A., Bermeshev M.V. *RSC Adv.*, 2019, 9, 33029-33037.

АКТИВНОСТЬ МОНОМЕРА, ПРИВОДЯЩАЯ К КОЛЛАПСИРОВАНИЮ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Лелекова В.А.^{1,2}, Буглаков А.^{2,3}, Чертович А.В.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

²ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Активные полимеры представляют собой макромолекулы, чередующиеся звенья которых способны к направленному движению при поглощении внешней энергии. Соединённые в цепь, мономеры показывают совершенно иное поведение по сравнению с хорошо известными равновесными полимерами. В настоящее время предполагается, что активность, индуцируемая молекулярными моторными белками, играет ключевую роль в упаковке хроматина внутри клеточного ядра.

В данной работе методом молекулярной динамики в рамках модели активных броуновских частиц [1] исследованы конформационные переходы одиночной цепи активного полимера, в котором на каждый мономер действует независимая сила, имитирующая эффект молекулярного мотора. Важно отметить, что в условиях моделирования между частицами отсутствовало явное притяжение. Впервые было рассмотрено влияние поступательных и вращательных инерционных сил на особенности самосборки таких полимеров в режиме хорошего растворителя.

В настоящем исследовании изучались конформационные переходы одиночной цепи активного полимера. Было установлено, что при увеличении активной силы, действующей на каждый мономер, полимерная цепь демонстрирует переход из клубковой конформации в глобулярную.

Показано, что увеличение массы мономеров приводит к ослаблению эффекта сжатия цепи, а увеличение момента инерции смещает точку перехода к глобулярной конформации в сторону меньших значений активной силы. Результаты работы свидетельствуют о том, что как поступательная, так и вращательная инерция способствуют более сильной вытяжке цепи и увеличению ее эффективной персистентной длины.

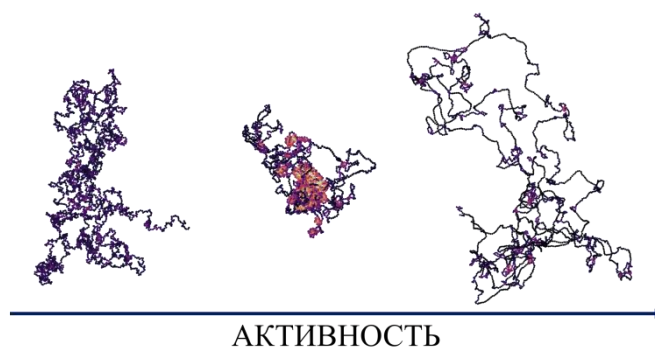


Рис. 1. Изменение конформации полимера в зависимости от активности

ЛИТЕРАТУРА

1. Caprini L., Gupta R.K., Löwen H. Role of rotational inertia for collective phenomena in active matter // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. Vol. 24. P. 24910-24916.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-73-00089. Расчеты проводились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ О-ХИНОНОВ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: ПОИСК ОБРАТИМЫХ ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ

Мартьянов К.А., Куропатов В.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия
603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Троицынская, 49
konmart@iomc.ras.ru

Актуальным направлением химии координационных соединений является поиск бистабильных систем на основе металлокомплексов с редокс-активными лигандами, способных демонстрировать спин-кроссовер, редокс-изомерию и фотомеханический эффект. Вместе с тем, перспективным является введение в молекулу *o*-хинонов фотоактивных функциональных групп, потенциально способных оказывать влияние на спиновые переходы металлокомплексов.

На базе ранее полученных *o*-хинонов с азобензольным фрагментом по реакции окислительного присоединения синтезированы катехолатные металлокомплексы бис(циклопентадиенил)ванадия и трифенилсурьмы.

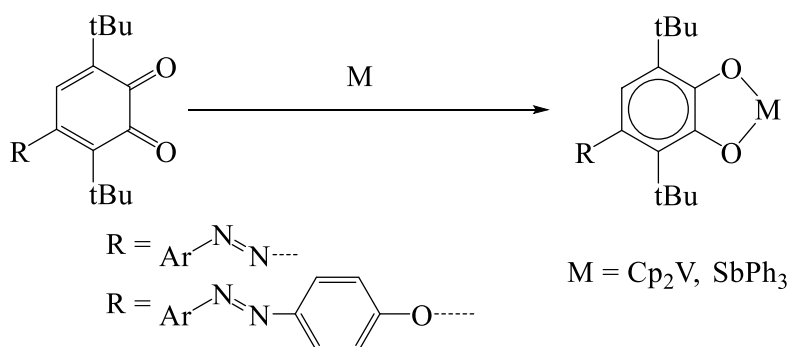


Схема 1. Синтез катехолатных комплексов на основе *o*-хинонов с азобензольными фрагментами

Установлено, что катехолат трифенилсурьмы на основе 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинона с *m*-пиридилазофеноксильным фрагментом в положении 4 претерпевает эффект фотоизомеризации между *цис*- и *транс*-изомерами. Стационарная концентрация метастабильного *цис*-изомера, достигаемая под действием света 365 нм, составляет 83 мол. %.

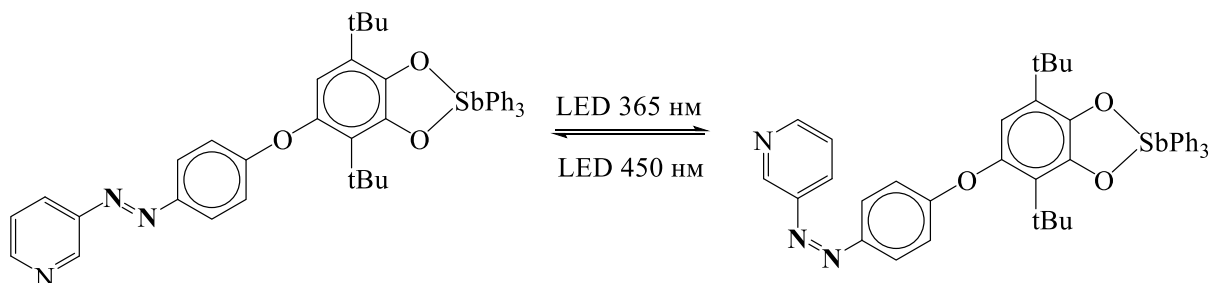


Схема 2. Обратимая фотоизомеризация катехолата трифенилсурьмы на основе 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинона с *m*-пиридилазофеноксильным фрагментом

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01250.

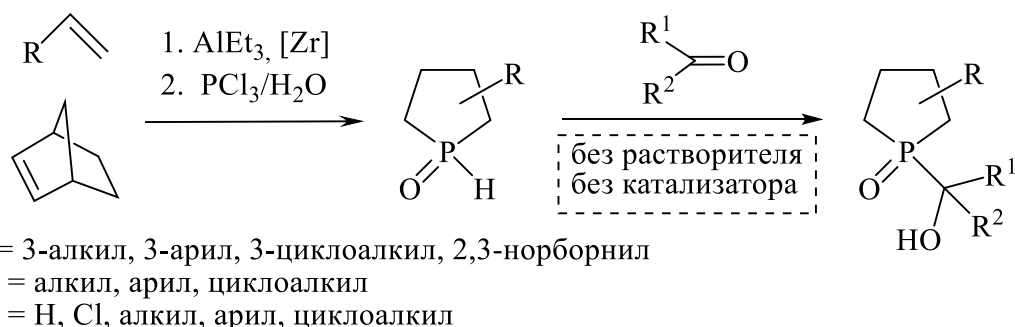
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1*H*-ФОСФОЛАНОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Махаматханова А.Л., Тюмкина Т.В., Булыкина Е.Ю.

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия
450075, Россия, г. Уфа, ул. Пр. Октября, д. 141.
alena_ink@mail.ru

Ранее нами предложен эффективный одnoreакторный метод синтеза 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидов из доступных реагентов - α -олефинов, PCl_3 и триэтилалюминия - в одну препаративную стадию с выходами до 93 % [1,2]. В развитие проводимых исследований мы изучили реакционную способность синтезированных 1*H*-фосфоланоксидов в реакциях с альдегидами, кетонами, хлорангидридами кислот.

Замещенные 1*H*-фосфоланоксиды, в отличие от *H*-фосфонатов, *H*-фосфинатов и *H*-фосфиноксидов, продемонстрировали высокую реакционную способность в реакциях с алифатическими, ароматическими и гетероароматическими альдегидами и кетонами. Реакции протекают при комнатной температуре, в отсутствие растворителя и катализатора с количественными выходами.



Впервые получены стереоизомерные 3-*R*-1-(α -гидроксиалкил(арил))-фосфоланоксиды и 3-*R*-1-(α -гидроксидиалкил(диарил))фосфоланоксиды, потенциальные биологически активные соединения [3]. Взаимодействие 1*H*-фосфоланоксидов с $(\text{COCl})_2$ приводит к 3-алкил(бензил)-1-гидроксифосфоланоксидам [4]. Высокая реакционная способность 1*H*-фосфоланоксидов в рассматриваемых реакциях обсуждается с точки зрения таутомерии пятичленных P-гетероциклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makhamatkhanova A.L., Nurislamova R.R., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. *Chem. Proc.*, 2022, 8, 75.
2. Dil'mukhametova L.K., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. *Mendeleev Commun.*, 2017, 27, 23-25.
3. Zhao P., Li P., Xiao J., Wang Y., Hao X., Mengc A., Liu C. *Chem. Commun.*, 2023, 59, 2624-2627.
4. Махаматханова А.Л., Тюмкина Т.В., Яныбин В.М., Парамонов Е.А. *ЖОХ*, 2022, 92, 1916-1923.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00587.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОФОБНОГО ПОЛИФЕНОЛА КУРКУМИНА НА ХАРАКТЕР РОСТА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Мацур В.А.², Зиновьев Т.В.¹, Закутаев В.М.¹, Дементьева О.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.
dema_ol@mail.ru

Золотые наностержни (ЗНСт), характеризующиеся регулируемым положением локализованного поверхностного плазмонного резонанса, относятся к числу наиболее востребованных объектов наноплазмоники [1]. Синтез ЗНСт проводят затравочным или беззатравочным методом в водном растворе бромида цетилтриметиламмония, мицеллы которого выступают в качестве своеобразного мягкого темплата, обеспечивающего анизотропный рост частиц. При этом одним из ключевых вопросов с точки зрения качества формирующихся ЗНСт является поиск путей, обеспечивающих управление формой такого темплата, а именно, – его переход от сферы к цилиндру.

Целью данной работы является изучение возможности такого управления путем введения в реакционную систему добавок гидрофобного полифенола куркумина, способного сольбилизоваться в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2, 3]. При этом, согласно нашим данным, он локализуется в палисадном слое мицелл [3], что может приводить к изменению их формы.

Результаты экспериментов показали, что присутствие в реакционной системе куркумина способствует формированию ЗНСт даже в растворах со значительно более низкой (10 мМ вместо 100 мМ) концентрацией темплатирующего ПАВ (рис. 1), что весьма важно с практической точки зрения. Установлено также, что этот полифенол может выступать в качестве восстановителя ионов металла. Получены предварительные данные, свидетельствующие о том, что восстанавливающая способность куркумина зависит от его локализации в мицеллах ПАВ.

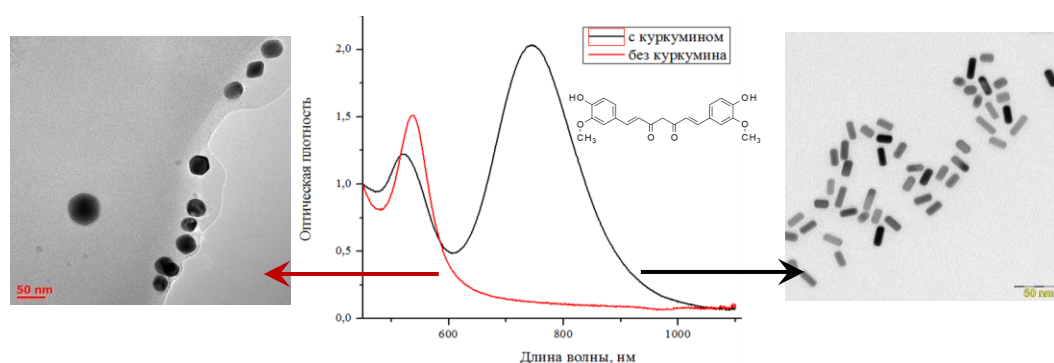


Рисунок 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J. *Chem. Rev.* 2021. 121. 342–13453.
2. Leung M.H.M., Colangelo H., Kee T.W. *Langmuir.* 2008. 24. 5672–5675.
3. Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. *Коллоид. журн.* 2019. 81. 478–486.

ЭВОЛЮЦИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ СЕТОК В ПЕРФОРИРОВАННЫЕ ВЕЗИКУЛЫ

Молчанов В.С., Хао У., Потемкин И.И., Филиппова О.Е.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
molchan@polly.phys.msu.ru*

Образование мицеллярных агрегатов и изменения в их морфологии имеют решающее значение для многочисленных практических применений поверхностно-активных веществ (ПАВ). Тем не менее, структурные характеристики сложных мицеллярных наноструктур остаются недостаточно хорошо изученными. В данной работе современными структурными методами, включая криоэлектронную электронную томографию (крио-ЭТ) исследуется изменение структурных характеристик в процессе эволюции сложных агрегатов ПАВ. В работе использован метод крио-ЭТ в сочетании с криогенной электронной микроскопией (крио-ЭМ), малоугловым рассеянием нейтронов (МУРН) и реометрией. Исследуемая система состоит из цвиттерионного и неионогенного ПАВ в водной среде. В этой системе параметр молекулярной упаковки увеличивался постепенно за счет увеличения молярной доли неионогенного ПАВ. В результате наблюдали ряд структурных изменений: линейные червеобразные мицеллы → разветвленные червеобразные мицеллы → насыщенная сетка червеобразных мицелл → перфорированные везикулы (стоматосомы) [1].

Показано, что изменения в структуре происходят за счет увеличения числа разветвлений при уменьшении доли цилиндрических и полусферических торцевых частей мицелл. Экспериментально подтверждено экспоненциальное распределение длины субцепей для насыщенных сеток червеобразных мицелл. Перфорированные везикулы обнаружены, когда длина субцепей стала намного короче персистентной длины цепей, в результате чего трехмерная (3D) структура трансформировалась в двумерную (2D) мембрану. В данной работе выявлен механизм структурных изменений, который в дальнейшем может быть использован при прогнозировании образования сложных структуры или структурных переходов различных ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hao W., Chesnokov Y.M., Molchanov V.S., Podlesnyi P.R., Kuklin A.I., Skoi V.V., Philippova O.E. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 672, 431–445.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30013).

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АРСИНЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Мусина Э.И.¹, Галимова М.Ф.¹, Мусин Р.Р.², Карасик А.А.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д.681

elli@iopc.ru

Поиск новых лигандов для конструирования новых координационных соединений, обладающих заданными практически полезными свойствами, на базе доступных недорогих переходных металлов, является актуальной задачей [1,2]. Традиционно для этих целей используются органические лиганды, среди которых огромный пласт занимают азот- и фосфорсодержащие соединения. Более тяжелые представители пниктогеновой группы лигандов представлены в значительно меньшем количестве, что связано, как правило, с их меньшей синтетической доступностью и токсичностью.

В нашей работе были использованы устойчивые малотоксичные 10-(арил)феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины с различными заместителями при атоме мышьяка, в том числе гетероароматическими, для синтеза люминесцентных комплексов меди, золота, серебра и платины, а также перспективных биологически активных комплексов серебра. Данный тип лигандов соединяет в себе общие положительные свойства хорошо изученных фосфиновых лигандов (образование стабильных комплексов, повышение квантовых выходов эмиссии при координации d^{10} металлов к фосфор- или мышьяксодержащим хромофорам за счет снижения способности неподеленной пары электронов при донорном центре гетероатома участвовать в процессах безызлучательной релаксации) с меньшей чувствительностью по сравнению с фосфиновыми лигандами к кислороду воздуха и повышенной конформационной стабильностью.

В результате исследований был синтезирован широкий ряд комплексов меди(I) с различной структурой металлокомплексного ядра – ромб, кубан, октаэдр, лестница, изомер октаэдра, с разнообразными люминесцентными свойствами, включая двухполосную эмиссию, ТАЗФ, механохромные свойства и т.д. Были синтезированы галогенидные и циклометаллированные комплексы платины(II), для которых было обнаружено динамическое поведение в растворах и способность изменять люминесценцию в зависимости от изомерной формы комплекса.

Получен широкий ряд комплексов серебра(I), для которых выявлен синергетический эффект цитотоксичности по отношению к раковым клеточным линиям, а также ряду грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wing-Wah Yam V., Man-Chung Wonga K. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11579-11592.
2. Phillips A.M.F., Pombeiro A.J.L. *Curr Med Chem.*, 2019, 26, 7476-7519.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 23-23-10072.

ГИДРАЗИН, ГИДРОКСИЛАМИН, ПЕРОКСИД ВОДОРОДА: СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ

Навасардян М.А.¹, Чернявский Д.Р.^{1,2}, Коряк В.А.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

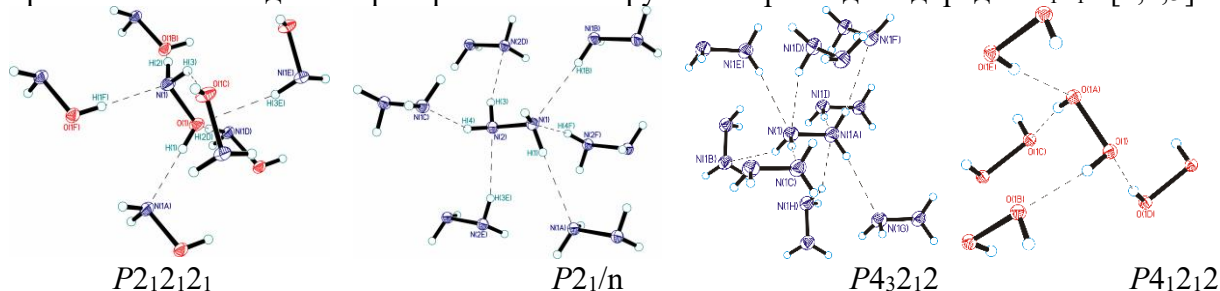
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

navasardyan@igic.ras.ru

В 1951-1955 гг. группой ученых под руководством лауреата Нобелевской премии Уильяма Липскомба (1976 г.) были получены первые кристаллические структуры ряда изоэлектронных малых молекул: пероксида водорода H_2O_2 , гидразина N_2H_4 и гидроксиламина NH_2OH [1–3]. Следует отметить, что все вышеупомянутые структуры были получены без водородных атомов. Структуру H_2O_2 снимали ещё в 1965 и 1980 гг., но уже с атомами водорода [4,5]. С тех пор прошло больше семидесяти лет, все вещества нашли широкое применение в самых различных областях науки, технологии и промышленности, в том числе в качестве высокоэнергетического ракетного топлива, но новые кристаллические структуры гидразина и гидроксиламина получены не были. Вероятно, это связано с тем, что оба вещества обладают чрезвычайной гигроскопичностью, низкими показателями температуры плавления и, как следствие, являются крайне нестабильными в кристаллическом состоянии.

За последние десять лет в нашей лаборатории (лаб. кристаллохимии и РСА ИОНХ РАН) неоднократно предпринимались попытки получить кристаллическую структуру гидразина, однако успех пришел к нам лишь совсем недавно. Получив кристаллическую структуру N_2H_4 и сравнив с первым и единственным примером в литературе [2], было выявлено, что ранее полученная структура была некорректной: в ней не учли удвоение элементарной ячейки. Вдохновившись достигнутыми результатами, нам удалось получить кристаллическую структуру NH_2OH , для которой нам удалось провести многотемпературный рентгеноструктурный анализ. Еще одним успехом было получение совершенно новой кристаллической структуры – другого полиморфа гидразина. Установлено, что пространственная группа нового полиморфа гидразина $P4_32_12$ практически совпадает с пространственной группой пероксида водорода $P4_12_12$ [1,4,5].



ЛИТЕРАТУРА

1. Abrahams S.C., Collins R.L., Lipscomb W.N. *Acta Cryst.*, 1951, 4, 15-20.
2. Collin R.L., Lipscomb W.N. *Acta Cryst.*, 1951, 4, 10–14.
3. Meyers E.A., Lipscomb W.N. *Acta Cryst.*, 1955, 8, 583–587.
4. Busing W.R., Levy H.A. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3054–3059.
5. Savariault J.M., Lehmann M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 1298–1303.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00292.

КОМПОЗИТЫ ПМССО - ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СИСТЕМА ПЕРОРАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНОЙ АНЕМИИ

Орлова П.Д.¹, Ле-Дейген И.М.¹, Калинина А.А.², Мешков И.Б.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

²Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Россия, г. Москва, Профсоюзная улица, д.70
p.orlova2021@mail.ru

В связи с серьезными побочными эффектами пероральных препаратов железа, актуальной задачей является разработка системы доставки препаратов железа с улучшенными биофармацевтическими свойствами, которая была бы биосовместимой и обеспечивала пролонгированное высвобождение в кишечнике [1]. Одним из перспективных вариантов нам представляется включение соединений железа в торы циклодекстрина, а затем включение таких комплексов «гость-хозяин» в кремниевые носители.

В качестве кремниевых носителей предлагается использовать полиметилсилсесквиоксанные гидрогели (ПМССО) различного состава. Получение гидрогелей «золь-гель» методом основано на щелочном гидролизе метилтриэтоксисилана с последующей гетерофункциональной поликонденсацией промежуточных продуктов.

В качестве препаратов железа были рассмотрены хлорид железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), D-глюконат железа (II), фумарат железа (II) и пирофосфат железа (III).

Комплексообразование соединений железа с 2-гидрокси-пропил- β -циклодекстрином (ГП- β -ЦД) проводили в различных средах (варьировали pH от 2.0 до 7.4).

Было установлено, что все гидрогели проявляют практически 100%-ную сорбционную активность по отношению к хлориду железа, в то время как сорбционная активность по отношению к другим соединениям железа существенно ниже. Добавление в систему доставки ГП- β -ЦД улучшает сорбционную активность ПМССО минимум на 20%.

Эксперимент по высвобождению железа из системы доставки проводили с последовательной сменой буферов, соответствующих различным пищеварительным средам. Было установлено, что полное высвобождение железа из ПМССО происходит в желудке, в то время как высвобождение из систем доставки ПМССО-ГП- β -ЦД частично происходит в кишечнике, что свидетельствует о перспективности использования данных систем для доставки препаратов железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Riddhi T., Kalyani B. Delivery systems for improving iron uptake in anemia // Int. Journal of Pharm. Vol. 601. 2021.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00091).

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЕПТИДОВ СЛИЯНИЯ S-БЕЛКА КОРОНАВИРУСА SARS-CoV2 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Павлов Р.В., Сумарокова М.В., Василенко Е.О., Лавущенко Т.С.,
Башкиров П.В.

*ФБУН НИИ СБМ Роспотребнадзора, 117246, Москва, Научный проезд, д. 18
pavlov_rv@sysbiomed.ru*

Одним из наиболее перспективных подходов в разработке препаратов против коронавируса SARS-CoV2 является предотвращение слияния его липидной оболочки с клеточной мембраной, в результате которого генетический материал вируса попадает в цитоплазму клетки [1]. Сближение и слияние коронавируса с цитоплазматической или эндосомальной мембраной обеспечивает его поверхностный S-белок. Процесс слияния липидных мембран связан с локальной дестабилизацией и перестройкой их бислоевой структуры и имеет высокий активационный барьер, так как сопряжен с формированием сильно искривленных промежуточных липидных структур. Считается, что часть свободной энергии, выделяемая при конформационной перестройке S-белка, тратится на совершении работы по преодолению этого активационного барьера. Однако высокая эффективность белков слияния позволяет предположить о наличии у них и каталитической активности, направленной на уменьшение высоты активационного барьера. Это может быть связано со встраиванием в клеточную мембрану пептидов слияния – гидрофобных мотивов S-белка, которые белок использует в качестве «якоря» для притягивания мембраны клетки к вирусной оболочке. Однако, внедрение пептида слияния может оказывать локальное влияние на структурную устойчивость липидного бислоя, увеличивая его предрасположенность к топологической перестройке [2].

Для исследования влияния пептида слияния S-белка коронавируса SARS CoV-2 были выбраны следующие аминокислотные последовательности SFIEDLLFNKVTLADAGFIK (FP1) и IKQYGDCLGDIAARDLIAQKF (FP2), которые обладают высокой консервативностью среди коронавирусных S-белков и наиболее вероятно выполняют роль пептидов слияния, располагаясь непосредственно в месте действия протеаз, активирующих белки слияния. Показано, что при взаимодействии FP1 с модельными липидными мембранами происходит его трансформация из неупорядоченной в альфа-спиральную структуру, что свидетельствует о его встраивании в гидрофобную область липидного бислоя. Это приводит к нарушению барьерных свойств мембраны, что регистрируется по выходу гидрофильной краски из липосом и возникновению проводящих дефектов в планарных липидных бислоях. Показано, что кинетика образования и тип дефектов существенным образом зависят от липидного состава мембраны. Измерения критической силы продавливания мембраны методами атомно-силовой микроскопии установили, что FP1 существенно уменьшает механическую устойчивость липидного бислоя. Таким образом, данные подтверждают каталитическую роль пептида FP1 в процессе слияния вирусной и клеточной мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tang, T., et al. *Antiviral Res.* 2020, 178, 104792.
2. Schaefer, S. L., et al *J. Phys. Chem. B* 2021, 125 (28), 7732.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-15-00265.

АРИЛБОРОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Полякова С.К., Балашова Т.В., Рогожин А.Ф., Румянцев Р.В., Бочкарев М.Н.

ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тростинина, д. 49
spqrz16968@gmail.com

Соединения лантаноидов обладают уникальными люминесцентными свойствами, что делает их ценными материалами для органических светоизлучающих диодов, биологической визуализации, люминесцентных сенсоров. Одним из возможных приемов увеличения эффективности свечения иона лантаноида является введение в сенсibiliзирующий лиганд борсодержащей органической группы [1]. В тоже время сведений о координации борсодержащей группы на атом лантаноида практически нет. В настоящей работе рассматривается применение арилбороновых кислот, а именно нафталин- (Np) и антрацен- (Ant) бороновых кислот, как лигандов для дизайна люминесцентных комплексов лантаноидов.

Реакции LnCp_3 (La, Sm, Er и Yb) с арилбороновыми кислотами в соотношении реагентов 1:1 в среде ДМЭ приводят к образованию гетеролептических комплексов состава $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{ArBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ с выходами около 80%. Комплексы представляют собой окрашенные кристаллические порошки умеренно растворимые в органических растворителях.

Для всех соединений были изучены их люминесцентные свойства. Комплексы лантана продемонстрировали лиганд-центрированную эмиссию при комнатной температуре, а при температуре 77 К комплекс лантана с нафталинбороновой кислотой дополнительно обнаружил фосфоресценцию. Спектры $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{NpBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ (Ln = Sm, Yb) содержат полосы металл-центрированной эмиссии соответствующих ионов Ln^{3+} .

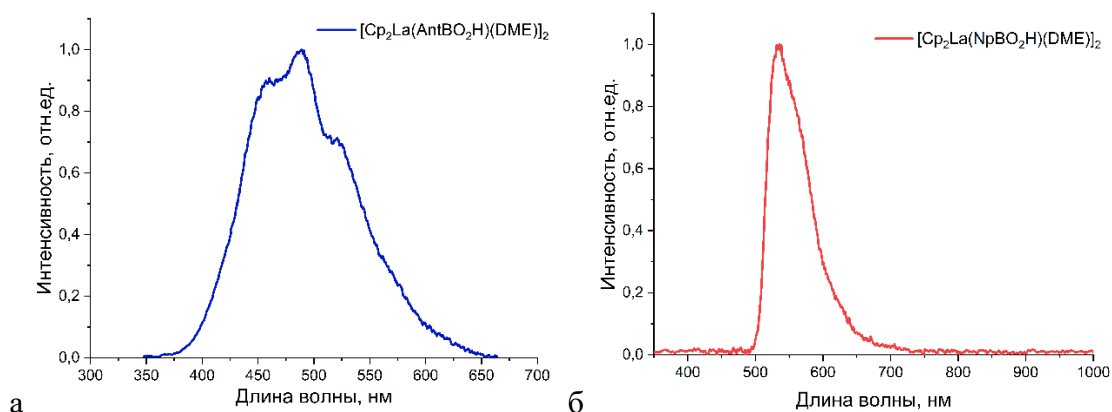


Рисунок 1. Спектр фотолюминесценции комплекса $[\text{Cp}_2\text{La}(\text{AntBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ (а) и спектр фосфоресценции комплекса $[\text{Cp}_2\text{La}(\text{NpBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Park H.-J., Ko S.-B., Wyman I.W., Wang S. *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 9751–9760.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00206.

ПАРИЕТИН И МЕЛАНИН ИЗ ЛИШАЙНИКОВ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рассабина А.Е.¹, Хабибрахманова В.Р.^{1,2}, Даминова А.Г.¹, Минибаева Ф.В.¹

¹Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.

²КНИТУ-КХТИ, Казань, Россия
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
AERassabina@yandex.ru

Устойчивость лишайников к действию неблагоприятных факторов окружающей среды во многом зависит от наличия в них целого ряда вторичных метаболитов. Согласно современным исследованиям, лишайники способны синтезировать защитные пигменты в ответ на УФ-воздействие [1]. К данным пигментам относят париедин – производное антрахинонов и меланин – полимер фенол-хиноидной и/или индольной природы. Исследование физико-химических свойств и супрамолекулярных характеристик этих пигментов позволит раскрыть механизмы устойчивости лишайников к стрессовым факторам. Наряду с этим, полученные данные могут обосновать целесообразность создания на основе париедина и меланина высокоактивных лекарственных средств и функциональных материалов для различных областей применения. Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических свойств и супрамолекулярных характеристик париедина, выделенного из лишайника *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., и меланина, выделенного из лишайника *Lobaria pulmonaria* (L.) Hoffm.

Выход меланина при щелочном экстрагировании и последующем кислотном осаждении из лишайника *L. pulmonaria* составлял $3,0 \pm 1,5$ % от сухих веществ. После исчерпывающей экстракции париедина из талломов лишайника *X. parietina* выход париедина в пересчете на антрахиноновые (АХ) вещества составлял $2,8 \pm 0,4$ мкг/мл экстракта. Прямой спектрофотометрией подтверждены фотопоглотительные свойства париедина и меланина. Методом динамического светорассеяния был показан размер частиц меланина и париедина, и установлено, что пространственное окружение вносит вклад в формирование частиц. На основе полученных данных созданы азеотропные смеси париедина с концентрацией от 5 до 96 % этанола. Анализ трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) снимков париедина показал, что кристаллы париедина наблюдаются при низкой концентрации этанола в азеотропной смеси, а при увеличении концентрации этанола – формируются четко очерченные сферические гранулы. Роль водоудерживающей способности частиц меланина и париедина подтверждена с помощью диэлектрической спектроскопии. Полученные данные расширяют представления о физико-химических характеристиках и структурной организации частиц париедина и меланина и имеют важное значение для определения потенциала их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beckett R.P., Minibayeva F.V., Solhaug K.A., Roach T. *The Lichenologist*, 2021, 53, 1, 21-33.

Работа выполнена в рамках гос. задания КИББ ФИЦ КазНЦ РАН и при финансовой поддержке РФФ № 23-14-00327.

КООРДИНАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИТОПНЫМ БИС-МЕРКАПТООКСАЗОЛЯТНЫМ ЛИГАНДОМ – ОТ ИОННЫХ СОЛЕЙ К КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРАМ

Рогожин А.Ф., Ильичев В.А., Бочкарев М.Н.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д. 49.
rogzhin@iomc.ras.ru*

Ионы лантаноидов, являющиеся жесткими кислотами Льюиса, имеют сродство к жестким основаниям и образуют координационные полимеры (КП), как правило, с жесткоосновными политопными лигандами. Несмотря на это, ранее нами были получены лантаноидсодержащие 2D КП на основе мягкоосновных бис-меркаптотиазолятных линкеров [1]. В данной работе для синтеза КП нами был использован дитопный мягкоосновный линкер на основе оксазольных гетероциклов. Реакциями соответствующих амидных комплексов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ с 3,7-дигидроксibenзо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитионом (H_2L) в среде растворителей DMSO/диоксан был синтезирован ряд координационных соединений Ln^{3+} . Было обнаружено, что, варьирование объемного соотношения растворителей DMSO/диоксан в данной реакции, приводит к выделению различных продуктов, которыми могут выступать ионные соли состава $\text{Ln}(\text{DMSO})_8\text{L}_{1.5}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$), биядерные комплексы $[\text{Ln}_2\text{L}(\text{DMSO})_6]_2\text{L}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$) и 1D КП составов $\{[\text{LnL}(\text{DMSO})_5] \cdot 0.5\text{L}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$) (рис. 1) и $[\text{LnL}_{1.5}(\text{DMSO})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$). Молекулярное строение каждого типа продуктов установлено методом РСА.

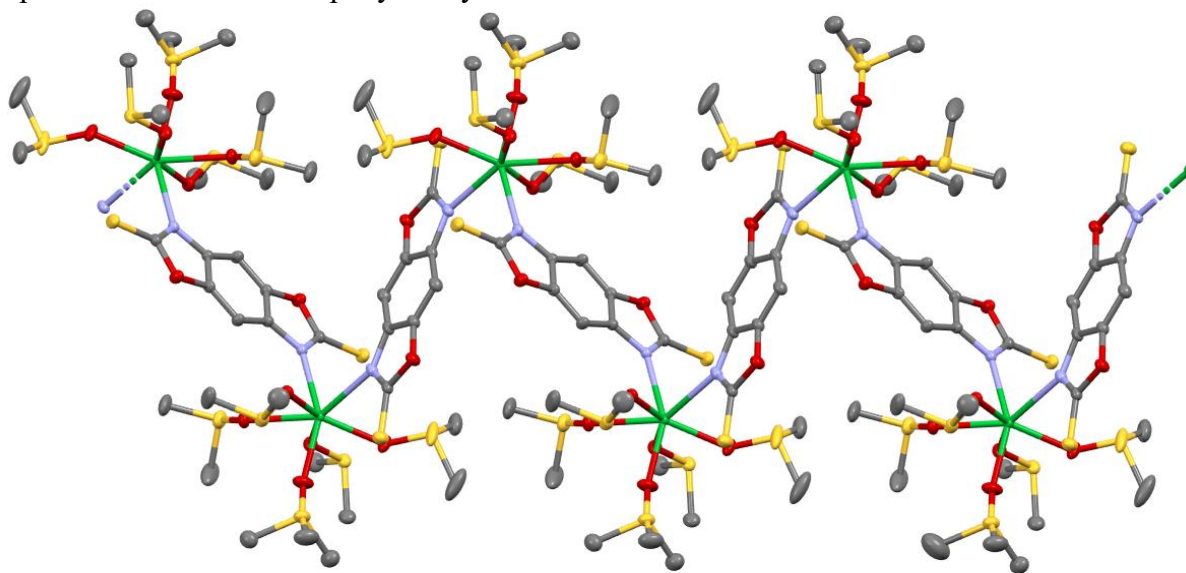


Рис. 1. Фрагмент одномерной цепочки КП $\{[\text{YbL}(\text{DMSO})_5] \cdot 0.5\text{L}\}_n$

ЛИТЕРАТУРА

1. Il'ichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V., Kozlova E.A., Fukin G.K., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Bochkarev M.N., *Inorg. Chem.* 2023, 62, 12625–12629.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-73-10115.

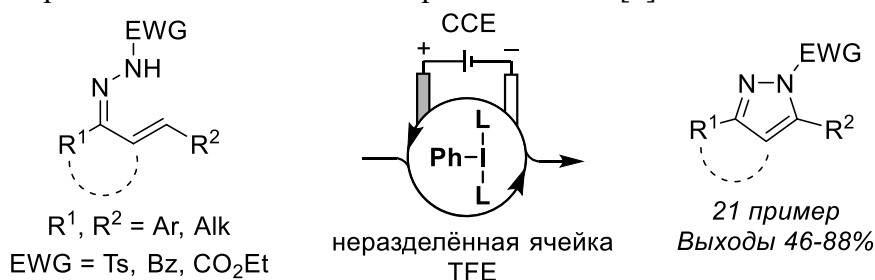
ЭЛЕКТРОИНДУЦИРУЕМОЕ C-N СОЧЕТАНИЕ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА

Сегидо О.О.¹, Павельев С.А.¹, Терентьев А.О.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47.
segoleg@gmail.com

Образование C-N связи в ходе окислительного кросс-сочетания, наряду с реакциями C-H функционализации в настоящее время являются одними из наиболее активно развивающихся направлений современного органического синтеза. [1] Одним из ключевых факторов успеха подобных процессов является выбор окислителя. Одним из наиболее популярных подходов к проведению реакций C-N сочетания является использование соединений гипервалентного иода в качестве окислителя. Подобные подходы характеризуются высокой селективностью, простотой в реализации, а также широким кругом подходящих субстратов. [2] Однако, применение окислителей на основе гипервалентного иода неизбежно связано с образованием стехиометрических количеств отходов, что накладывает ограничения при масштабировании подобных процессов.

В качестве доступной и экологически чистой альтернативы традиционным окислителям для проведения различных реакций окислительного C-N сочетания все более распространенным становится электрический ток. [3]



В настоящей работе было обнаружено электрохимическое окислительное кросс-сочетание C(sp²)-H/N-H гидразонов α,β -ненасыщенных кетонов под действием соединений гипервалентного иода с образованием замещенных пиразолов. [4]

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei W., et. al. *Org. Lett.*, 2018, 20, 7125-7130.
2. Watanabe K., Moriyama K. *Molecules*, 2019, 24, 1147.
3. Kärkäs M. D. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 5786-5865.
4. Paveliev S.A., et. al. *Adv. Synth. Catal.*, 2022, 22, 3910-3916.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-13-00205.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ХИНОНЫ В СИНТЕЗЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ И АРСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

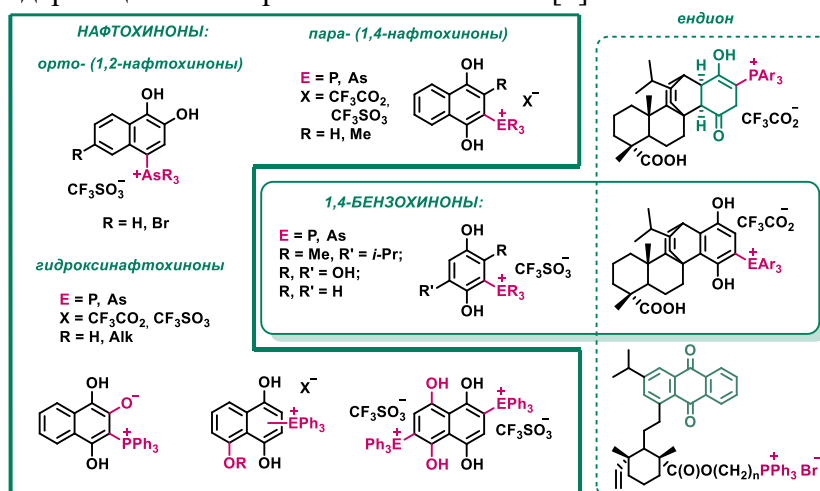
Смыслова А.М.^{1,2}, Немтарев А.В.^{1,2}, Хасиятуллина Н.Р., Миронов В.Ф.²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
420088, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
420008 Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
5-ht2ab@mail.ru

Известно, что хиноны и их восстановленные формы – дигидроксиарены, в организме вовлекаются во многие биохимические процессы, что обусловило их широкое применение в медицине [1]. Для разработки новых лекарственных веществ, направленных на лечение различных сердечно-сосудистых, неврологических, опухолевых и прочих заболеваний, одной из наиболее важных мишеней признаны митохондрии. В последние годы для обеспечения направленного транспорта потенциальных лекарственных веществ в митохондрии часто используется введение в молекулы липофильных катионов, в особенности – триарилфосфониевого [2].

В докладе представлены экспериментальные данные о синтезе четвертичных арсониевых солей на основе реакции производных мышьяка с *орто*- и *пара*-хинонами, что существенно расширяет границы применимости данного подхода, предложенного ранее для синтеза фосфониевых солей [3]. На примере хинопимаровой кислоты обсуждаются вопросы реакционной способности Р–Н-фосфониевых солей в отношении соединений, содержащих активированные С=C связи [4].



Для некоторых из полученных соединений оценена антимикробная, гемолитическая и цитотоксическая активность *in vitro* в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mominur R. *et. al.*, *Chem. Biol. Interact.*, 2022, 368, 110198.
2. Bhatti G.K. *et. al.*, *Biomed. J.*, 2022, 45, 733-748.
3. Khasiyatullina N. R. *et. al.*, *Mendeleev Commun.*, 2017, 27, 134-136.
4. Shinkareva A.M., *et. al.*, *Mendeleev Commun.*, 2024, 34, 113-115.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках субсидии, выделенной КФУ (FZSM-2023-0018) и ФИЦ КазНЦ РАН на выполнение государственного задания.

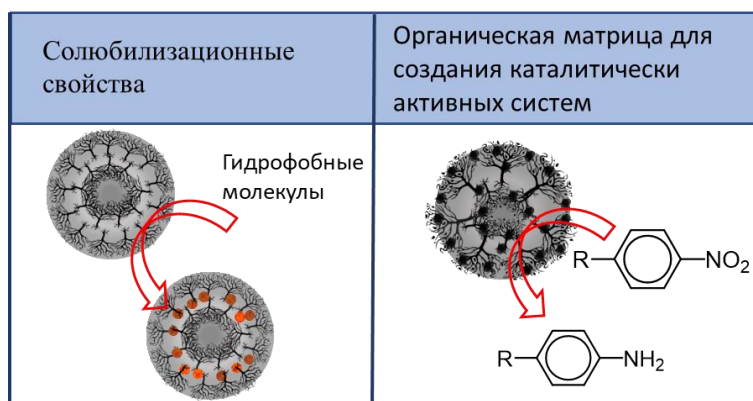
ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКСАРЕНА: АГРЕГАЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Султанова Э.Д.¹, Федосеева А.А.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.¹, Антипин И.С.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008, Республика Татарстан, г Казань, Кремлевская ул, д. 18 к. 1.
elsultanova123@gmail.com

Интерес к амфифильным молекулам не угасает в последние десятилетия в связи с огромным спектром их применения от нефтедобывающей до пищевой промышленности, от моющих средств до медицины и др. В современных научных изысканиях поверхностно-активные вещества (ПАВ) исследуются как стабилизаторы для металлических наночастиц, которые используются как катализаторы для проведения различных типов реакций или в качестве сенсоров на молекулы определенного строения. ПАВ применимы как строительные блоки для создания наноконтейнеров, которые могут играть роль транспорта для доставки субстратов или нанореактора для проведения реакций в водной среде [1]. Использование амфифильных дендримеров в качестве строительных блоков для получения нековалентных супрамолекулярных систем позволяет создавать самособирающиеся ассоциаты с различными структурами (мицеллы, везикулы, стержни и т.д.) и с большим количеством функциональных возможностей поверхности.

Здесь мы сообщаем о новых амфифильных и симметричных дендримеров первого поколения на основе тиакаликсарена в конформации *1,3-альтернат*. Были изучены агрегационные свойства дендримеров, а также они были использованы в качестве подложки для получения каталитически активных гибридных систем для восстановления *n*-нитроаренов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Aslam R., Mobin M., Aslam J., Aslam A., Zehra S., Masroor S. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295, 102481.
2. Sultanova E.D., Fedoseeva A.A., Fatykhova A.M., Mironova D.A., Ziganshina S.A., Ziganshin M.A., Evtugyn V.G., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Soft Matter*, 2024, 20, 7072

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01140.

ОКСИРАНЫ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ(АРСОНИЕВЫХ) СОЛЕЙ

Титов Е.А.^{1,2}, Немтарёв А.В.^{1,2}, Миронов В.Ф.^{1,2}

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 1/29

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
EvATitov@kpfu.ru

В середине XX века была обнаружена способность лизолицетинов, веществ, содержащихся в малых количествах в животных тканях регулировать пролиферацию клеток и оказывать сильный цитотоксический эффект по апоптотическому механизму, что делало их потенциальными противоопухолевыми агентами. Поскольку эти природные компоненты оказываются неустойчивыми в физиологических условиях, были синтезированы аналоги, среди которых оказалось самым активным соединением Эдельфозин, имеющее в своей молекуле 2-гидроксипропильный мост с закрытым гидроксилем и заряженный аммонийный фрагмент.

Исходная биологическая активность соединений может быть усилена введением заряженной трифенилфосфониевой группы в молекулу, например, терпеноидов. Высокоделокализованный положительный заряд и высокая липофильность позволяют молекулам конъюгированным с ней преодолевать большие значения трансмембранных потенциалов органелл клеток, а в частности митохондрий. Объединяя эти два подхода, можно получить новый класс противоопухолевых соединений [1, 2].

В работе описаны подходы синтеза биологически активных фосфониевых и арсониевых несущих алкильные фрагменты и фрагменты терпеноидов, используя глицидиловые эфиры в качестве прекурсоров [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chaitanya A. Kulkarni, Brian D. Fink, Bettine E. Gibbs, Pratik R. Chheda, Meng Wu, William I. Sivitz, and Robert J. Kerns *J. Med. Chem.*, 2021, 64 (1), 662-676
2. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M., Kalyanaraman B. *Chem. Rev.*, 2017, 117(15), 10043-10120.
3. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V., Dimukhametov M.N., Litvinov I.A., Voloshina A.D., Pashirova T.N., Titov E.A., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Gubaidullin A.T., Islamov D.R. *Molecules* 2021, 26 (21), 6350.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках субсидии, выделенной КФУ (FZSM-2023-0018) и ФИЦ КазНЦ РАН на выполнение государственного задания.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБРАЗОВАНИЮ С-N И С-C СВЯЗИ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Хворова М.А.^{1,2}, Стрекалова С.О.¹, Кононов А.И.¹, Злыгостев А.Д.^{1,2}, Будникова Ю.Г.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

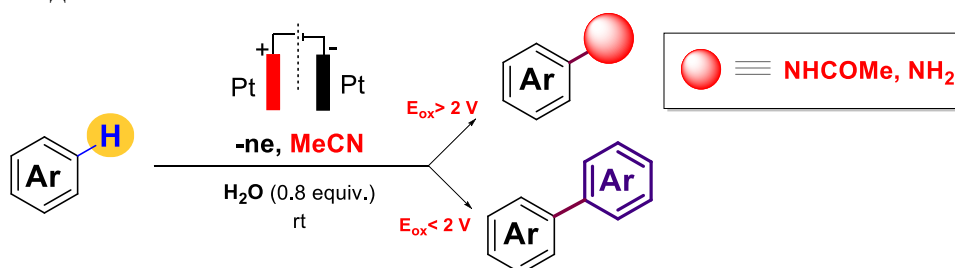
²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

mariakhvorova18@gmail.com

Амиды и биарилы являются важными структурными мотивами, которые широко распространены в фармацевтических препаратах, природных продуктах, материалах также используются в качестве лигандов для каталитических процессов [1-2].

Электрохимические реакции представляют собой один из наиболее атомно-экономичных и экологичных подходов к синтезу различных ценных соединений, в том числе биариллов и *N*-фениламинов [3]. Предлагаемый в работе метод электроокисления ароматических субстратов позволяет получать ароматические амиды, амины и биарилы с выходами до 86%.



На основании данных препаративного электросинтеза, ЦВА и ЭПР были установлены ключевые интермедиаты реакции и предложен механизм протекающих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bringmann G., Gulder T., Gulder T.A.M., Breuning M. *Chem. Rev.*, 2011, *111*, 563-639.
2. Brown D.G., Boström J. *J. Med. Chem.*, 2016, *59*, 4443-4458.
3. Kononov A., Strekalova S., Kobeleva E., Savelyev G., Zlygostev A., Khvorova M., Morozov V., Babaeva O., Budnikova Y. *Curr. Res. Green Sust. Chem.*, 2024, *8*, 100406.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20125.

ЛИТИЙНАФТАЛИНЫ В СИНТЕЗЕ БЕНЗО[de]ИЗОХИНОЛИНОВ И БЕНЗО[cd]ИНДОЛОВ

Цыбулин С.В.¹, Антонов А.С.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26.

²Regensburg University, Regensburg, Germany
93053, Germany, Regensburg, Universitätsstrasse, 31
s.tsybulin@spbu.ru

Бензо[de]изохинолины и бензо[cd]индолы входят в круг ценных азациклических скаффолдов, проявляющих антибактериальные [1], противоопухолевые [2] и другие полезные свойства. Мы разработали эффективные подходы к их получению, основанные на применении литийорганических реагентов и стерических эффектов *peri*-заместителей.

Проведение реакции *peri*-дилитийнафталинов 1 с нитрилами и последующая обработка смеси водой приводит к образованию бензо[de]изохинолиновых продуктов 3–6 четырех типов в зависимости от природы нитрила RCN и заместителя X.

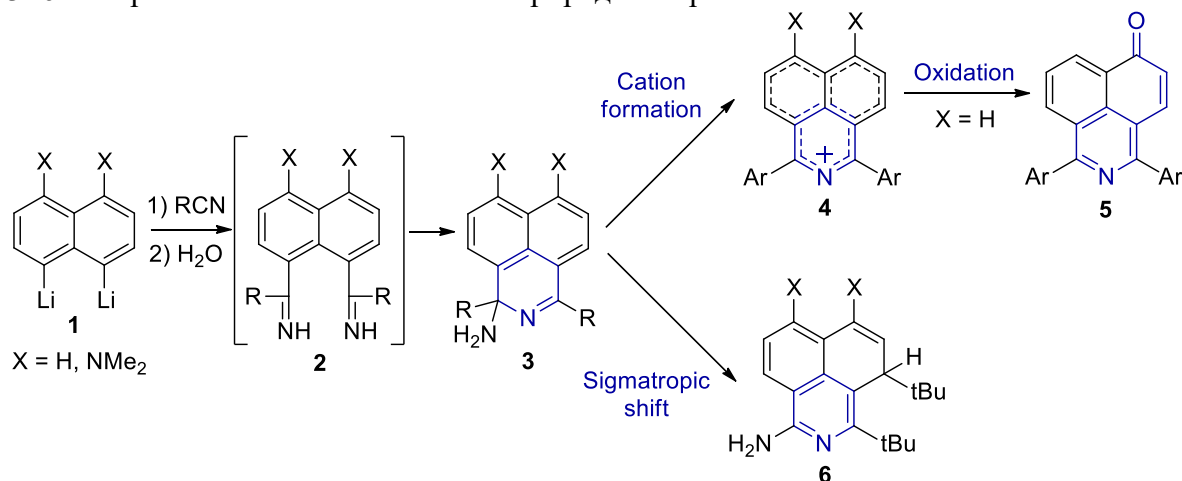


Схема 1. Синтез бензо[de]изохинолинов

При взаимодействии 8-галоген-1-литийнафталинов 7 с органическими цианидами наблюдается S_NAr процесс с образованием 2-замещенных бензо[cd]индолов 9.

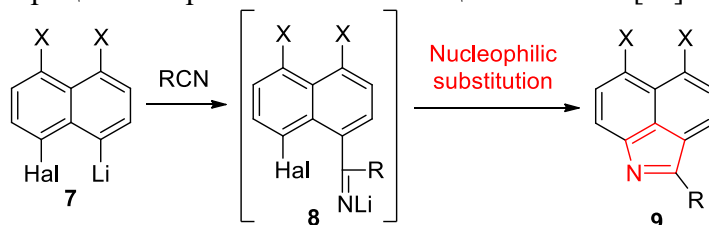


Схема 2. Синтез бензо[cd]индолов

ЛИТЕРАТУРА

- Kamal A., Bolla N.R., Srikanth P.S., Srivastava A.K. *Expert Opin. Ther. Patents*, 2013, 23, 299-317.
- Varney D.M., Palmer L.C., Deal J.G., Webber S., Welsh K.M., Barlett C.A., Morse C.A., Smith W.W., Janson C.A. *J. Med. Chem.*, 1995, 38, 1892-1903.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10040.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТОВ И ГАЛЛУАЗИТА

Чередниченко Ю.В., Баташева С.Н., Ишмухаметов И.Р., Фахруллина Г.И.

Институт фундаментальной медицины и биологии

Казанского (Приволжского) федерального университета, ул. Кремлевская, д.18,

г. Казань, РТ, 420008, Россия

**e-mail: serova.yuliya87@gmail.com*

Разработка эффективных, экологически чистых и безопасных материалов, которые позволяют снизить неконтролируемое применение антибиотиков и создавать наноконтейнеры для препаратов с пролонгированным действием, представляют собой актуальное направление в науке [1]. Биосовместимые нанотрубки галлуазита, благодаря своей уникальной полый цилиндрической структуре, возможности модификации поверхности и доступности являются перспективным носителем для различных функциональных соединений [2]. Задачей данного исследования была разработка и получение наноконтейнеров для пищевой промышленности, содержащих фермент трипсин и обладающих пролонгированным антибактериальным действием.

В качестве основы для создания наноконтейнеров был выбран биосовместимый глинистый минерал галлуазит, а в качестве активного агента - трипсин, обладающий антибактериальной активностью. Поскольку внутренняя поверхность нанотрубок и фермент трипсин имеют положительный заряд, была проведена модификация галлуазита карбоксиметилцеллюлозой. После чего загрузку трипсина в полость модифицированных нанотрубок в соотношении 5:1 проводили методом вакуумной инфльтрации в трех повторностях. Эффективность модификации нанотрубок и загрузки фермента определяли с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) и стандартных U-образных кювет, а также методом спектрального анализа образцов на приборе ФТ-801 («Симекс», Россия) в диапазоне длин волн 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением по 16 сканам.

Изменение дзета-потенциала наночастиц галлуазита с $-32,6 \pm 2,6$ до $-59,8 \pm 4,7$ мВ, указывает на эффективность их покрытия карбоксиметилцеллюлозой. После загрузки ферментом модифицированных нанотрубок дзета-потенциал составил $-22,41 \pm 1,8$ мВ. Это может быть следствием того, что фермент находится не только в полости нанотрубок, но и на его поверхности. Однако гидродинамический размер модифицированных карбоксиметилцеллюлозой нанотрубок до и после загрузки изменился незначительно и составил $760,5 \pm 0,2$ и $759,7 \pm 0,5$ нм соответственно. Спектральный анализ наноконтейнеров с трипсином показал наличие характерных для фермента колебаний амидной группы полипептидов Амид I и Амид II в области 1632 и 1530 см⁻¹, соответственно. Таким образом, нами были получены фермент-содержащие наноконтейнеры, которые будут в дальнейшем использованы для получения нового антибактериального покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stavitskaya A., Batasheva S., Vinokurov V., Fakhrullina G., Sangarov V., Lvov Y., & Fakhrullin R. *Nanomaterials*, 2019, 9, 708.
2. Sun J., Yendluri R., Liu K., Guo Y., Lvov Y., & Yan X. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19, 562-567.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-26-20074.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ БИС-1,3-ДИКЕТОПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА

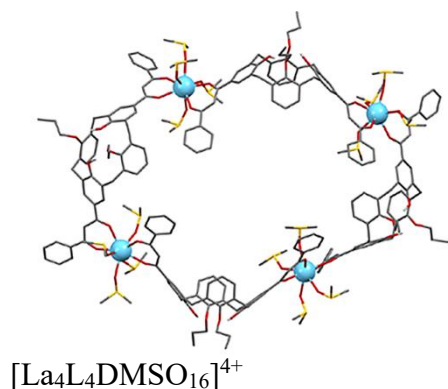
Шведова А.Е.¹, Судакова С.Н.¹, Мамбетова Г.Ш.^{1,2}, Маслий А.Н.², Сякаев В.В.¹,
Подъячев С.Н.¹, Мустафина А.Р.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, ул. Ак. Арбузова, 8, Россия.

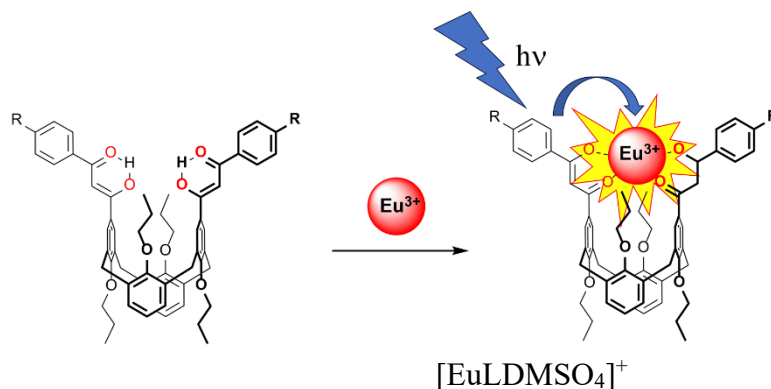
²«Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, Казань ул. К.Маркса, 68, Россия
a.shvedova@iopc.ru

Важным свойством 1,3-дикетонов является их способность к образованию хелатных комплексов со многими ионами металлов, а также их способность к эффективной передаче поглощенной энергии света на люминесцентные ионы лантаноидов. Нами впервые исследованы спектральные и комплексообразующие свойства нового типа дистально замещенных бис-1,3-дикетонных производных каликс[4]арена, фиксированного в *конус* и *1,3-альтернат* стереоизомерных формах, в которых хелатные группы закреплены через карбонильный атом углерода в *n*-положениях фенольных фрагментов макроцикла. Специфичной особенностью синтезированных лигандов является сопряжение их 1,3-дикетогрупп с π -ароматической системой каликс[4]арена. Методами УФ-спектроскопии и ЯМР диффузии в сочетании с квантово-химическими (DFT) расчетами установлен состав и наиболее вероятная структура комплексов в растворах ДМФА.

Дипропокси-каликс[4]арен (*конус*):



Тетрапропокси-каликс[4]арены:



Наиболее эффективная сенсбилизация Eu^{3+} -люминесценции наблюдалась в комплексах с дипропокси-каликс[4]ареном по сравнению с комплексами с тетрапропокси-производными. В первом случае происходит формирование тетрамерной структуры, в которой связывание ионов Eu^{3+} не нарушает сопряжения 1,3-дикетонатных фрагментов с ароматическим каликс[4]ареновым остовом. Такая координация существенно отличается от преимущественно внутримолекулярного бис-хелатирования иона Eu^{3+} 1,3-дикетогруппами тетраалкилзамещенными лигандами, приводящая к существенному нарушению сопряжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00050.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИНКЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ГИДРОКСИИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНА С ПОЛУЧЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННЫХ «КЛЕТОК»

Шутилов И.Д.^{1,2}, Овсянников А.С.^{1,2}, Исламов Д.Р.^{1,2}, Губайдуллин А.Т.², Литвинов И.А.², Дороватовский П.В.³, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

³Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
iliyashutilov308@gmail.com

Молекулярные координационные «клетки» (или контейнеры, полиэдры) на основе *3d*-металлокластеров сульфониликаликс[4]арена (SO₂CA, рис.1), представляют собой привлекательные металлорганические супрамолекулярные ансамбли, способные участвовать в катализе, молекулярном разделении, хранении, транспорте, распознавании различных субстратов в том числе хиральных соединений [1,2,3]. Структуру и рецепторные свойства подобных координационных соединений можно настраивать путём варьирования геометрии и природы органических политопных карбоксильных линкеров[4], в качестве которых могут выступать функциональные производные 5-гидроксиизофталевой кислоты [5].

В данной работе предложен и реализован на практике подход целенаправленного синтеза хиральных энантимерно чистых линкеров на основе *O*-замещённых производных 5-гидроксиизофталевой кислоты (isopht1-6), содержащей *R*-/*S*-метилбензиламинные, ментильные борнеольные, пролиновые заместители. Взаимодействие полученных соединений с [M^{II}₄]-металлокластерами сульфониликаликс[4]арена (M=Co, Zn) привело к получению хиральных координационных «клеток», структура которых была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа. Получены предварительные результаты по способности полученных «клеток» участвовать в распознавании хиральных молекул-гостей.

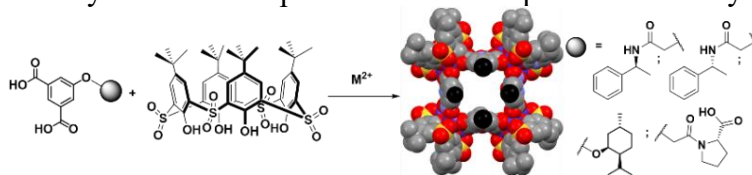


Рисунок 1. Схема синтеза новых хиральных супрамолекулярных наноконтейнеров на основе *3d*-кластеров сульфониликаликс[4]арена и энантимерно чистых дикарбоксилатных линкеров – производных 5-гидроксиизофталевой кислоты

ЛИТЕРАТУРА

1. Joseph G., Bryne T., Carole A., Morrison, Jason B., Angew. Chem. Int. Ed. 2024.
2. Antipin I., Alfimov M., Arslanov V., Burilov V., Vatsadze S., Voloshin Y., Russ Chem Rev 2021. 90.
3. Khariushin I., Bulach V., Solovieva S., Antipin I., Ovsyannikov A., Ferlay S. Coord. Chem. Rev., 2024, 513.
4. Wu K., Tessarolo J., Baksi A., Clever G., Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61.
5. Byrne K., Zubair M., Nat. Commun. 2017, 8, 15268

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73- 20035.



СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

CONVERSION OF CYCLOPENTANE AND METHYLCYCLOPENTANE TO CYCLIC DIENE

Mahir Abbasov

*Named after academician M.Naghiyev Institute of catalysis and inorganic chemistry
abbasov.mahir@mail.ru*

Integration of the differential rate equations from the model yielded two nonlinear equations which were solved simultaneously for the rate constants by an optimization technique. A study of macro pore diffusion on both catalysts revealed that significant diffusional effects existed in the dehydrogenation of cyclopentane and methylcyclopentane. The rates of cyclopentane and methylcyclopentane dehydrogenation over clinoptilolite catalyst were shown to be independent of particle size below a certain critical size. Data on the CuZnCoCr-CL catalyst showed that the cyclopentane and methylcyclopentane dehydrogenation rate was dependent on catalyst particle size throughout the entire range investigated. The greater part of this research is directed dehydrogenation toward the simultaneous cyclopentane and methylcyclopentane. The primary objectives of this research are to investigate the use of the synthetic zeolite mordenite as the isomerization promoting part of a bifunctional reforming catalyst and develop a mathematical model for the simultaneous dehydrogenation and isomerization of cyclohexane from the experimental data on this catalyst over a wide range of conditions [1]. The basic building block in any zeolite crystal is a tetrahedron of four oxygen atoms surrounding silicon or aluminum atom. The different geometrical patterns in which these SiO₄ and AlO₄ tetrahedra are arranged form the basis for the different physical and chemical properties of the various classes of zeolites. Smith has recently defined a zeolite as "an aluminosilicate with a framework structure enclosing cavities occupied by large ions and water molecules, both of which have considerable freedom of movement, permitting ion exchange and reversible dehydration [2].

From experimental data were confirmed that the kinetic scheme of the considered reactions over the active catalytic system does not proceed on a consecutive mechanism. From these experimental data, it can be accomplished that on the surface of the catalyst there different active centers obtaining which are responsible for the formation of the products of the reaction.

It is very important to know that, the catalytic activity of the catalyst is constant while using a long time. Oxidative dehydrogenation of the cyclopentane and methylcyclopentane over CuZnCoCr (0.5% Cu²⁺, 0.2% Zn²⁺, 0.1% Co²⁺ and 0.1% Cr³⁺) and (CL) catalyst during a long time is not changed. From this point of view we came to the conclusion, this catalyst is more important for the industrial process.

REFERENCES

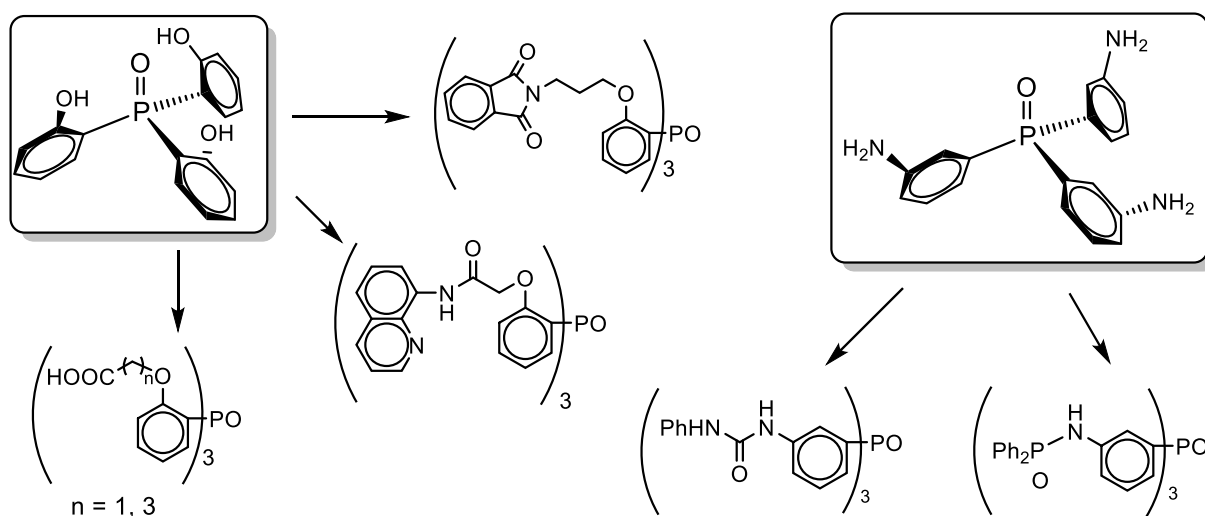
1. Алиев А.М., Керимов А.И. Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов // Журнал прикладной химии. 2017, т. 90. Вып. 5, стр. 591.
2. Aliyev A.M., Najaf-Guliyev U.M. Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene. Modern Researches in Catalysis. 2015, p.87-96.

FUNCTIONALLY SUBSTITUTED TRIARYLPHOSPHINE OXIDES

Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V.,
Matveeva A.G., Brel V.K.

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul.
Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: zaq@ineos.ac.ru*

Novel tripodal ligands containing various functional groups have been prepared on the basis of hydroxy and amino substituted triphenylphosphine oxides. Complexes of the ligands with actinides and lanthanides have been obtained. The structure of the ligands and their complexes in solid state and solution has been studied.



Coordination and extraction properties of the ligands toward *d*- and *f*-block elements have been studied. Fluorescent properties of certain complexes of the prepared phosphine oxides have been explored.

REFERENCES

1. Baulina T.V., Kudryavtsev I.Y., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Brel V.K. *Izv. Akad. nauk. Ser. khim.*, 2024, 73, no. 10, *in press*.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075–00277–24–00) and was performed using equipment of the Center for Molecular Structure Studies, INEOS RAS.

SULFOBETAINE CALIXRESORCINES IN CONSTRUCTION OF FOLATE-FUNCTIONALIZED NANOASSOCIATES AND INTERACTION WITH RHODAMINE B

Gilmullina Z.R.¹, Morozova Yu.E.¹, Syakaev V.V.¹, Lyubina A.P.¹, Amerhanova S.K.¹,
Voloshina A.D.¹, Antipin I.S.²

¹*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 8 Arbuzov Street, 420088 Kazan, Russia*

²*Alexander Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., 420008 Kazan, Russia
zukhra120900@gmail.com*

Calixresorcinarenes are a class of macrocyclic compounds that have been widely studied in supramolecular chemistry and are known for their potential to act as carriers of drugs and other therapeutic agents. Since their main functions are to accurately transport the drug to its destination while reducing its toxicity, such containers must have low toxicity of the carrier itself and the presence of ligands or fragments in the structure of macrocycle that allow them to reach and attack cancer cells is also necessary. The presence of sulfobetaine fragments in our calixresorcinarenes is intended to increase compatibility with the organism by reducing the cytotoxicity of the platform. In addition, we have found that the neutral pH they create favorably promotes the dissolution of folic acid (FA) - a known biomarker of cancer. In tandem with a dye, the associate functionalized with folic acid can be used both in photodynamic therapy for a targeted attack on affected areas of the body and for their better visualization.

The aim of the work was to obtain nanoassociates of sulfo- and hydroxysulfobetaine calixresorcinarenes decorated with folic acid and Rhodamine B (RhB). The structures of the synthesized macrocycles were characterized by ¹H and ¹³C NMR, IR-spectroscopy. High efficiency of FA solubilization was confirmed by FTIR NMR, 2D NOESY NMR, and for evaluation of RhB encapsulation in associates fluorescence spectra were obtained and relative fluorescence quantum yields were calculated. Experiments on the internalization of the obtained associates in M-HeLa showed an increase in the penetration of carriers functionalized with FA, and in an in-vitro experiment with cell irradiation, the greatest drop in the viability of cell cultures was recorded for those, that were treated with the C5-SB+FA+RhB associates [1].

REFERENCES

1. Gilmullina Z.R., Morozova Ju.E., Syakaev V.V., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Sapunova A.S., Shalaeva Ya.V., Ziganshina A.Yu., Antipin I.S. *Int. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2024, 702, 135060.

PREPARATION OF SURFACTANTS BASED ON DISTILLED FATTY ACIDS OF COTTON SOAP STOCKS

Kadirov A.A.¹, Alihanov B.B.¹, Kadirov A.A.², Pazilov M.M.¹

¹*National University of Uzbekistan by named M. Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan,
e-mail:abdusamig@rambler.ru*

²*Tashkent state technical university by named I.Karimov, Tashkent, Uzbekistan*

The aim of our research is to develop technologies for obtaining surface-active substances with hydrophobic properties from distilled fatty acids (DFA) derived from cotton soap stocks and waste after purifying monoethanolamine (MEA) from sulfur oxides.

Laboratory studies have shown that spent MEA contains primary, secondary, and tertiary amines. After conducting a series of reactions to increase the content of primary amines, the resulting product was tested as a component for creating a surfactant in the form of a fatty acid amide [1].

To regenerate MEA, we created a laboratory unit for the adsorption of resinous substances from spent MEA. Experiments on the adsorption of these substances using local clays were carried out in a stationary mode on this installation. After a series of laboratory tests, MEA with a concentration of 97% was obtained.

The optimal synthesis conditions were selected, including reaction time, temperature, component ratios, and the order of their introduction into the process. The optimal ratio of the initial surfactant components was determined based on their surface activity values.

Calculations of surface activity indicated that when the ratio (mass, parts) of DFA to MEA is 10:1, the surface activity increases by more than 10 times compared to pure technical MEA. Furthermore, increasing the concentration of MEA in the surfactants we synthesized also reduces the surface activity.

The main physical and chemical properties of the surface-active substances (SAS) have been studied (Table 1).

Table 1. Physic-chemical parameters new SAS

| The name of indicators | Characteristics and norms |
|--|-------------------------------------|
| Appearance | Waxy paste with characteristic odor |
| Colour | from light yellow to light brown |
| Flash point, C, not less | 240 |
| Mass fraction of aromatic compounds in % no more | 5,0 |
| Density (at 20 ° C) g / cm ³ | 0,90-0,95 |
| Viscosity (at 40 ° C) cps not less | 40-60 |
| Mechanical impurities, no more than% | 0,5 |
| Pour point according to Zhuk's device (C) | 45-55 |
| Water content, not more than% | 0,3 |

Conclusion: We have synthesized surface-active substances (SAS) with hydrophobic properties, which can potentially prevent the hardening of ammonium-based fertilizers.

REFERENCES

1. Sherbakova L.N., Maxmudov A.S., Sheralieva O.A. Investigation colloid chemical properties SAS of gossypol resin // Russian science research institute of fatty, 2012, 1, 25-28.

SILANEDIAMINE WITH 2,1,3-BENZOTHIADIAZOLE CHROMOPHORE SUBSTITUENTS AND ITS YTTRIUM COMPLEXES

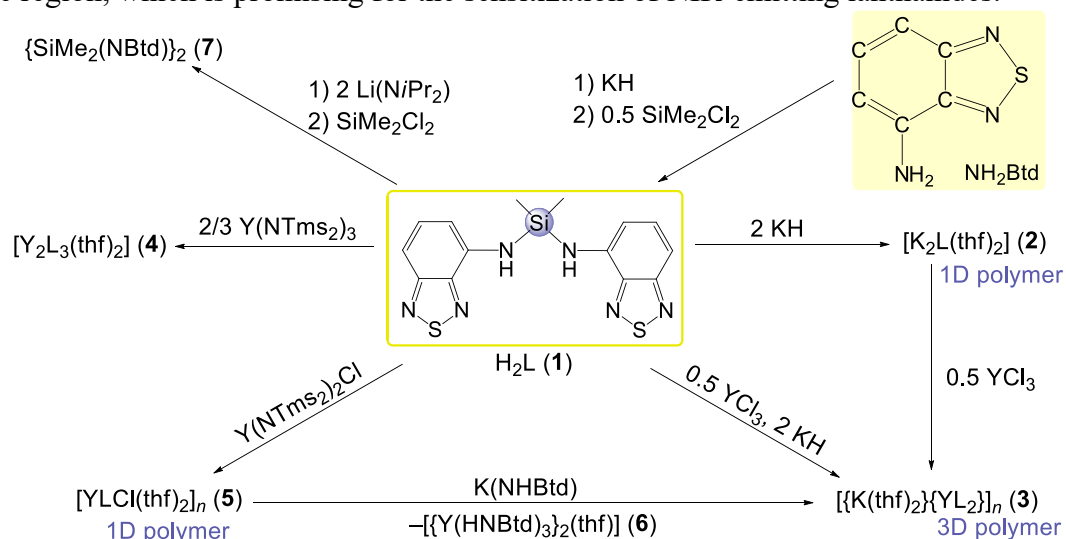
Mironova O.A., Pushkarevsky N.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N.

Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva Ave. 3
mironovaoa.nsk@gmail.com, nikolay@niic.nsc.ru

Heterocyclic chromophores attract great attention as light-harvesting groups, able to sensitize lanthanides (Ln) luminescence for a number of applications from OLEDs to optoelectronic fibers. In the past, 8-oxyquinolate (OQuin⁻) complexes of Yb³⁺ showed prominent NIR luminescence with high quantum yields (QYs). However, investigation of Ln complexes is hampered by structural uncertainty: multiple coordination sites can lead to complexes of different stoichiometry. To broaden the variety of useful chromophores and study structural features of Ln complexes on their basis, we developed a new silanediamine with 2,1,3-benzothiadiazole (Btd) chromophore and investigated its complexation with Y³⁺ cations.

Silanediamine (Me₂Si(NHBtd)₂ = H₂L, **1**) was obtained analogously to the previously known ones with other aromatic substituents (Dipp, Mes, Quin, Pbt) [1]. With strong bases (KH, Li(NⁱPr₂)), it readily forms corresponding salts. In the complexes of Y, it adopts κ⁴-chelating coordination, which favors the formation of bis-silanediamide complexes even if equimolar amounts of reagents were used. Reaction with Y(NTms₂)₃ as the base resulted in the formation of a binuclear complex [Y₂L₃(thf)₂], in which two ligands are κ⁴-coordinated and the third forms a bridge coordinating in a κ²:κ² fashion. To obtain a mono-silanediamide complex, we started from an unfairly forgotten complex [Y(NTms₂)₂Cl] and got the desired product [YLCl(thf)₂]_n. An attempt of substitution of the remaining Cl⁻ to HNBtd⁻ resulted in the ligands rearrangement and formation of [Y(HNBtd)₃]₂(thf) and a polymeric [{K(thf)₂}₂{YL₂}]_n.

Silanediamine **1** shows bright yellow luminescence with QY = 7.2%. Potassium salt (**2**) and yttrium complexes (**3–5**) are deep blue and reveal high extinction bands spanning the entire visible region, which is promising for the sensitization of NIR-emitting lanthanides.



REFERENCES

1. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. *Inorganics*, 2022, 10, 263–278; Mironova O.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Pushkarevsky N.A., Konchenko S.N. *New J. Chem.*, 2023, 47, 3406–3416.

This work was supported by the Russian Science Foundation № 21-13-00287.

ACTIVATION OF PHOSPHORESCENCE IN BIPHENYLS BY COMPLEXATION WITH TRINUCLEAR CYCLIC SILVER PYRAZOLATE

Olbrykh A.P.^{1,2}, Titov A.A.¹, Korshunov V.M.³, Taidakov I.V.³, Filippov O.A.¹, Shubina E.S.¹

¹ Nesmeyanov Institute Of Organoelement Compounds of Russian Academy Of Sciences, Vavilova street, 28 119334, Moscow, Russia

² Higher Chemical College, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya Sq. 9, 125047 Moscow, Russia

³ P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninskiy Prospekt, 119991 Moscow, Russia
arinaolbr@gmail.com

Trinuclear group 11 metal pyrazolate complexes with the general formula [MPz]₃ attract the interest of researchers due to their ability to form supramolecular aggregates with a wide range of bases. The complex formation allows for the activation or controlling the photophysical behavior of guest molecules [1, 2].

Free 2,2'-biphenyl derivatives exhibit low-intense luminescence in the solid state and solution. We investigated the complexation of [AgPz]₃ with 2,2'-biphenyl derivatives containing different halogen substituents. For all compounds, except iodine-substituted derivative 5, the formation of infinite stacks due to alternating molecules of the macrocycle and biphenyl via multiple M- π interactions has been observed (Figure 1A). The complexes obtained exhibit dual-emission luminescence, which depends on the excitation wavelength. The excitation with higher energy bands (<300 nm) allows room temperature phosphorescence (Figure 1B). Complexes with asymmetrical 4-bromo-4'-fluoro-1,1'-biphenyl (6) and 4-chloro-4'-fluoro-1,1'-biphenyl (7) show phosphorescence intensity comparable to fluorescence intensity, at 77K we observe only triplet emission.

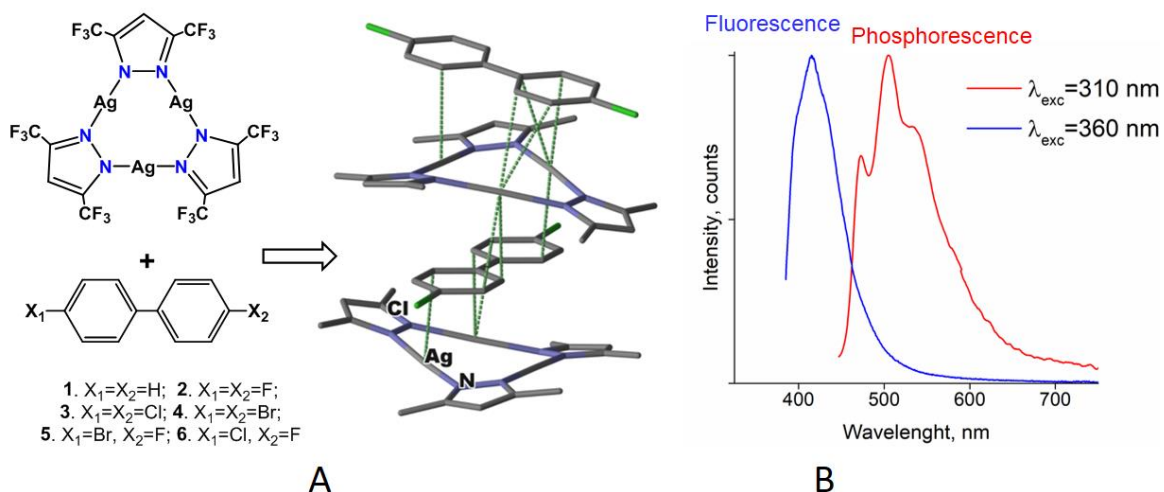


Figure 1. Reaction scheme and representation of the supramolecular packing (A) and luminescence spectra of complex 3 (B)

LITERATURE

1. Olbrykh A.P., Titov A.A., Smolyakov A.F., Filippov O.A., Shubina E.S., *Inorganics*, 2023, 11, 175.
2. Zhan, S. Z., Ding, F., Liu, X. W., Zhang, G. H., Zheng, J., Li, D. *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 12516-12520.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 19-73-20262).

THE STRUCTURES AND PROPERTIES OF NOVEL MIXED-LIGAND SILVER(I) COMPLEXES CONTAINING THE PYRAZOLATE ANION AND THE PYRAZOLE-PYRIDINE LIGAND

Titova E.M.¹, Yakovlev G.B.^{1,2}, Titov A.A.¹, Shubina E.S.¹

¹ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119334, Vavilova st. 28, Moscow, Russia

² Higher Chemical College Russian Academy of Sciences (HCC RAS), Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya Sq. 9, Moscow, Russia
e.m.kozinets@gmail.com

Cyclic trinuclear coinage metal pyrazolate adducts with the general formula $[MPz]_3$ have planar structures, which allow for metal-metal interactions in the solid state and determine their photophysical behavior through the formation of excimers [1]. On the other hand, the planar structure allows for complexation with different types of bases due to non-covalent interactions. Reaction of $[MPz]_3$ with N- or P-containing bases results in the formation of various structures that exhibit photoluminescence in the solid state. For example, the interaction between $[AgPz]_3$ and 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline derivatives results in the formation of various structures depending on the ratio of the reagents used [2, 3].

The interaction of the cyclic complex $[AgPz]_3$ (Pz=3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate) with different amounts of 1H-pyrazolyl-pyridine derivatives results in the formation of dinuclear complexes, which are stabilized by Ag-Ag interactions and $NH^{Pz-Py} \cdots H$ hydrogen bonds. The reaction in toluene leads to the precipitation of a complex that contains a solvent molecule in its crystal structure. These types of structures exhibit elongated Ag-Ag bonds (>3.1 Å). On the other hand, the absence of a solvent molecule in the structure when the reaction is carried out in CH_2Cl_2 or acetone results in complexes with a similar architecture, but with shorter Ag-Ag distances (~ 3 Å). Such non-principal differences in the structure lead to differences in luminescence behavior - complexes with toluene exhibit emission in the blue region, while complexes without solvent molecules show yellow emission.

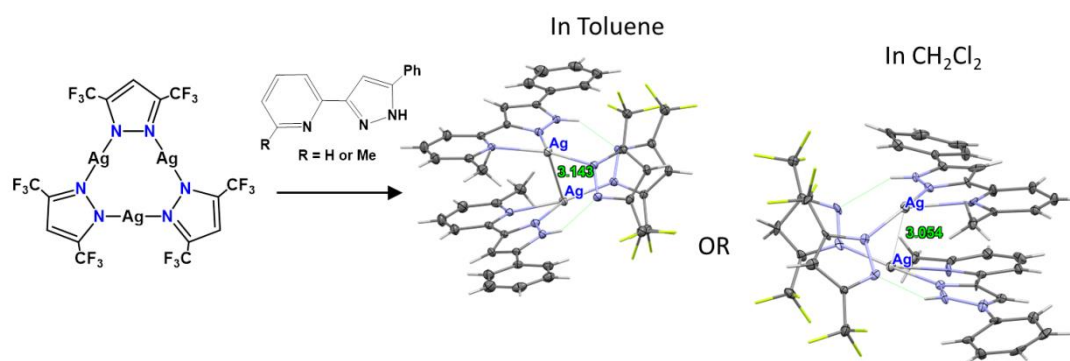


Figure 1. Scheme of reaction and structures of complexes obtained in toluene and CH_2Cl_2

LITERATURE

1. Zheng J., Lu Z., Wu K., Ning G. H., Li D., *Chem. Rev.* 2020, 120, 9675.
2. Titov A. A., Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S., *Dalton Trans* 2019, 48, 8410.
3. Yakovlev G. B., Titov A. A., Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S., *Molecules* 2023, 28, 1189.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project № 22-73-10130)

STRUCTURE OF ADLAYES FORMED BY POLYTUNGSTATES AT A MERCURY ELECTRODE: INSIGHTS FROM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Tuzov D.A.¹, Nazmutdinov R.R.²

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation
420015, Russia, Kazan, K. Marx Str. 68*

¹*mr.hulkbuster@gmail.com;* ²*nazmutdi@mail.ru*

Polytungstate anions in aqueous solutions are known to form adlayers at mercury and platinum electrodes [1-3] which reveal remarkable barrier properties in electron transfer processes, as well as selectivity for different redox-couples. These phenomena were investigated basically by electrochemical measurements so far, while microscopic information on such interfaces is still lacking. In this work we address the structure of the adlayers by means of density functional theory (DFT) and classical molecular dynamics (MD) simulations.

First, we found the optimized geometry of protonated meta- and para-polytungstates (Fig.1) and their detailed charge distribution. These data were used further to devise the MD force field. The adsorption interaction energy of the anions with the mercury surface was calculated in the framework of cluster model.

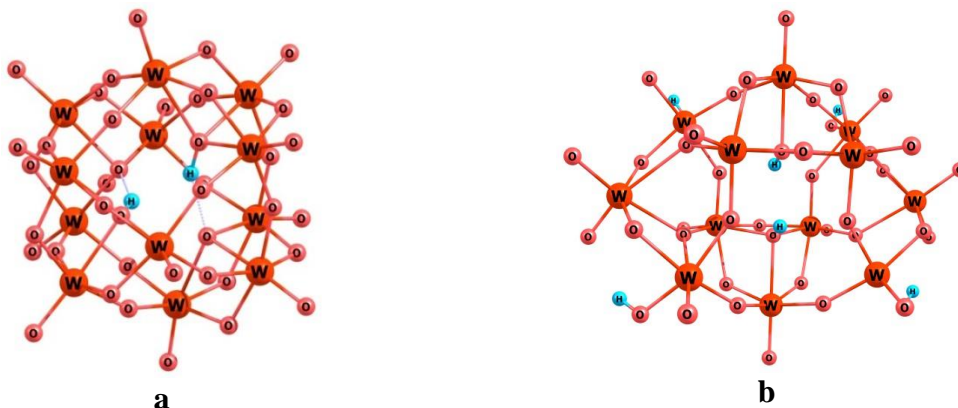


Figure 1. Optimized geometry of meta-polytungstate, $m\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{6-}$ (a) and para-tungstate, $p\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_6]^{6-}$ (b)

Then MD simulations were performed for two assumed types of the adlayer packing of the $m\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2]^{6-}$ anions at mercury (square and rhombic) using experimental values of the surface coverage. Solvent environment was addressed by several hundred water molecules, Na^+ served as counter ions. The water-mercury and Na^+ - mercury interactions were taken into account as well. The main attention is focused on the rotation mobility of m -polytungstate, the distribution of the sodium ions along the surface normal and their nearest hydration sheath.

References

1. Borzenko M.I., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Mend. Comm.* 2002, 12, 126-127.
2. Borzenko M.I., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Rus. J. Electrochem.* 2000, 36, 452-455.
3. Cherstiouk O.V., Tsirlina G.A. *Mend. Comm.* 2018, 28, 254-256.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00398). We are also indebted to G.A. Tsirlina and M.I. Borzenko for helpful discussions.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНОЦЕНА С ДИНИТРИЛАМИ

Акишкина Ю.А.^{1,2}, Андреев М.В.¹, Фролов М.А.¹, Бурлаков В.В.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
juli2akishkina@gmail.com

Органические амидины представляют собой важный класс соединений, нашедший свое применение в координационной химии, органическом синтезе и катализе. Амидины также распространены в медицине и используются для лечения широкого класса заболеваний, таких как: трипаносомоз, лейшманиоз, заболеваний ЦНС и многих других. Однако, повышение толерантности к имеющимся препаратам делает синтез новых соединений актуальным вопросом современной химии.

В то же время последние достижения в области химии металлоценов IV группы показали возможность синтеза амидинатной функциональной группы в координационной сфере циркония [1]. Так, было установлено, что последовательное присоединение к цирконациклопропеновым комплексам двух эквивалентов нитрилов приводит к образованию бициклических амидинатных металлациклов.

Нами было изучено взаимодействие прекурсоров ацетиленовых комплексов: цирконациклопентенов, -пентадиенов, арильных металлациклов с динитрилами [2]. В случае адипонитрила наблюдалась его внутримолекулярная циклизация в координационной сфере циркония, приводящая к образованию различных тетрагидроазепиминовых амидинатов. В дальнейшем путем деметаллирования полученных соединений были выделены органические амидины [3].

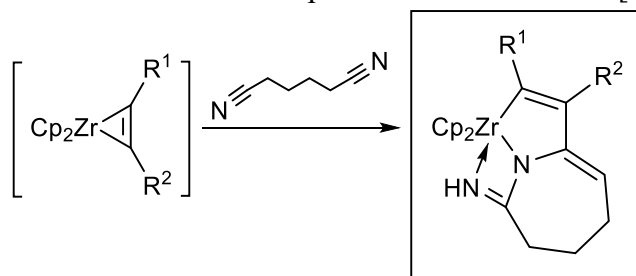


Схема 1. Взаимодействие прекурсоров ацетиленовых комплексов с адипонитрилом

Таким образом, взаимодействие прекурсоров ацетиленовых комплексов металлоценов с динитрилами позволяет синтезировать сложные органические амидины в координационной сфере металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andreev M.V., Bogdanov V.S., Aysin R.R., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Burlakov V.V., *Organometallics*, 2022, 41, 13, 1631-1639.
2. Akishkina Iu.A., Frolov M.A., Smol'yakov A.F., Andreev M.V., *INEOS OPEN*, 2023, 6 (6), 163-166.
3. Andreev M.V., Akishkina Iu.A., Bogdanov V.S., Smol'yakov A.F., Burlakov V.V., *Mendeleev Communications*, 2024, 34, 550-551.

ИЗУЧЕНИЕ НЕФТЕСОБИРАЮЩИХ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПЕНТИЛБРОМИДНОГО КОМПЛЕКСА АМИДА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТИЛЕНТЕТРААМИНА

Эльдар Г. Мамедбейли, Вафа Г. Бабаева, Наргиз В. Саламова, Афаг Р. Азизбейли

*Институт Нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г. Мамадалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики*

Ключевые слова: норборнен карбоновая кислота, амид, нефтесобирающий и нефтедиспергирующий реагент

Увеличение объемов добычи и переработки нефти, открытие и эксплуатация новых нефтяных месторождений на прибрежных шельфах вызывают загрязнение окружающей среды открытых и закрытых водоемов [1]. В результате аварий при нефтедобыче нефть и нефтепродукты попадают в водные объекты. Применение реагентов для сбора и диспергирования нефти имеет важное значение при очистке разлитой нефти.

На начальном этапе была получена 5-норборнен-2-карбоновая кислота. В дальнейшем был осуществлен процесс синтеза амида на основе 5-норборнен-2-карбоновой кислоты и триэтилентетрамина. На последнем этапе был получен амидный пентилбромидный комплекс [2].

Изучена нефтесборная и нефтедиспергирующая способность полученного комплекса (табл. 1).

Таблица 1. Результаты нефтесборных и нефтедиспергирующих свойств комплекса NTA+C₅H₁₁Br

| Реагент | Дистиллированная вода | | Питьевая вода | | Морская вода | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| | τ, ч | K(K _d), % | τ, ч | K(K _d), % | τ, ч | K(K _d), % |
| 3%-ная водная дисперсия | 0-2.0 | 10.25 | 0-2.0 | Дис.93.4 | 0-2.0 | Дис.91.5 |
| | 3.0 | 33.40 | 3.0 | Дис.94.6 | 3.0 | Дис.93.2 |
| | 23.0-80.0 | 71.39 | 23.0-62.0 | Дис.95.0 | 23.0-62.0 | Дис.90.1 |
| | 152.0 | 17.54 | 80.0-152.0 | Дис.93.5 | 80.0-152.0 | Дис.94.5 |
| 5%-ная водная дисперсия | 0-2.0 | 12.39 | 0-2.0 | Дис.94.6 | 0-1.0 | Дис.94.2 |
| | 3.0 | 34.42 | 3.0 | Дис.94.6 | 2.0-3.0 | Дис.91.3 |
| | 23.0-80.0 | 77.44 | 23.0-62.0 | Дис.97.0 | 23.0-62.0 | Дис.94.1 |
| | 152.0 | 19.36 | 80.0-152.0 | Дис.95.5 | 80.0-152.0 | Дис.95.5 |
| 100%-ный реагент | 0-2.0 | 16.43 | 0-2.0 | Дис.98.7 | 0-2.0 | Дис.94.7 |
| | 3.0 | 45.26 | 3.0 | Дис.95.8 | 3.0 | Дис.96.4 |
| | 23.0-80.0 | 79.30 | 23.0-62.0 | Дис.98.0 | 23.0-62.0 | Дис.93.0 |
| | 152.0 | 22.35 | 80.0-152.0 | Дис.96.7 | 80.0-152.0 | Дис.97.5 |

Полученные результаты

1. Получен амид на основе триэтилентетрамина с 5-норборнен-2-карбоновой кислотой.
2. Синтезирован пентилбромидный комплекс амида.
3. Испытаны нефтесборные и нефтедисперсионные свойства комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асадов З.Х., Саламова Н.В., 2020, 388-398
2. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б., 2019, 41-50

НИОСОМЫ И ТОКОСОМЫ КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСИТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Бекренев Д.Д., Кушназарова Р.А., Ленина О.А., Петров К.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
ddmtrbk@mail.ru*

Низкая растворимость лекарственных веществ в водной среде является негативным фактором, ограничивающим их биодоступность и терапевтическую эффективность. Одним из перспективных подходов для преодоления этой проблемы является использование везикулярных наносистем, которые способны не только повышать растворимость действующих веществ, но и обеспечивать их контролируемое высвобождение [1-3]. Особое внимание среди подобных систем привлекают ниосомы и их производные – токосомы, в которых холестерин заменен на токоферол (витамин Е). Эти наноконтейнеры характеризуются высокой стабильностью и биосовместимостью, что делает их перспективными для целенаправленной и эффективной доставки лекарственных веществ.

Цель данной работы заключалась в разработке низкотоксичных везикулярных наносистем на основе неионного поверхностно-активного вещества Span 80 и холестерина (ниосомы) или α -токоферола (токосомы). Методом гидратации тонкой пленки с последующей обработкой ультразвуком были получены однослойные частицы с гидродинамическим диаметром 80-90 нм и узким распределением по размерам (PdI 0.100-0.150). В сформированные системы был загружен гидрофильный зонд родамин Б. Включение красителя в ниосомы и токосомы характеризуется высокой степенью эффективности инкапсулирования и приводит к его более пролонгированному высвобождению *in vitro*, что было продемонстрировано методом диализа.

Для моделирования физиологических условий наносистемы были приготовлены в 0.9% растворе хлорида натрия. Показано, что системы оставались стабильными в течение месяца, размер частиц не превышал 110 нм. Тестирование острой токсичности ниосом и токосом позволило продемонстрировать их безопасность. При максимально вводимой дозе 20 000 мг/кг (мыши, внутривенно) не было зафиксировано ни одного случая летального исхода среди шести животных в каждой группе, и не наблюдалось никаких признаков интоксикации. Полученные данные открывают новые перспективы использования этих систем для нужд медицины и фармакологии. Однако, для более широкого применения и выявления их потенциала в медицинской практике, требуются дальнейшие исследования и клинические испытания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashapov R., Gaynanova G., Gabdrakhmanov D., Kuznetsov D., Pavlov R., Petrov K., Zakharova L., Sinyashin O. *IJMS*, 2020, 21, 6961.
2. Batur E., Özdemir S., Durgun M.E., Özsoy Y. *Pharmaceuticals*, 2024, 17, 511.
3. Mirgorodskaya A., Kushnazarova R., Pavlov R., Valeeva F., Lenina O., Bushmeleva K., Kuryashov D., Vyshtakalyuk A., Gaynanova G., *et al. Molecules*, 2022, 27, 6447.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 24-13-00301), <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ РЕЧНЫХ ПЕСКОВ ОТ НЕФТИ

Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Козина Н.Д.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,
г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
44stuff44@gmail.com

Одной из основных проблем экологии являются нефтяные разливы, которые разрушают экосистему водоёмов и прибрежных территорий, в том числе песчаных пляжей. Перспективным направлением в отчистки от нефтяных загрязнений является применение термочувствительных поверхностно активных полимерных соединений [1]. Показано, что термочувствительные блок-сополимеры N-изопропилакриламида и гидрохлорида 2-аминоэтил-метакриламида [2], поли(этиленгликоль)-блок-поли(2-(2-метоксиэтокси)-этилметакрилат [1], а также оксибутилированный крахмал [3] могут быть использованы в качестве эффективных флокулянтов для извлечения нефтепродуктов из битумных песков. Наличие у этих полимеров нижней критической температуры растворимости (НКТР) позволяет эффективно (до 90%) отделять нефть от породы, причем полимерный сурфактант может быть использован повторно, что потенциально снижает затраты на очистку грунта.

Поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ) являются структурными изомерами полиизопропилакриламидов и полипептидов и обладают НКТР. В связи с этим были проведены эксперименты по очистке песка и воды от нефтепродуктов с использованием звездообразных ПаОЗ. Возможность использования звездообразных ПаОЗ с функциональным каликс[4,8]ареновым ядром для очистки песка была исследована методами термогравиметрического и люминесцентного анализа на примере песка с пляжа Петропавловской крепости загрязненного нефтью Западно-Сибирского месторождения. ПаОЗ были получены методом живой катионной полимеризации с последующим присоединением к макроциклическому ядру. В качестве лучей были использованы более гидрофильный поли-2-этил-2-оксазолин (ПэОЗ) и более гидрофобный поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) Структура синтезированных полимеров была подтверждена методом H^1 ЯМР спектроскопии.

Показано, что эффективность экстракции увеличивается при переходе от образцов с ПэОЗ лучами к образцам с ПипОЗ лучами, что обусловлено большей гидрофобностью последних.

ЛИТЕРАТУРА

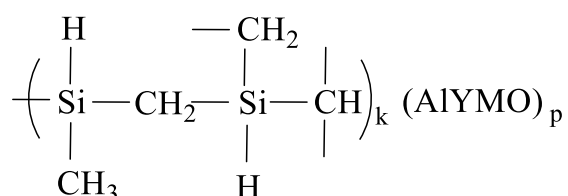
1. Yang B., Duhame J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 5879.
2. Zhang D., Thundat T., Narain R. *Langmuir*, 2017, 33, 5900-5909.
3. Park M., Joo M. K., Choi B. G., Jeong B. *Acc. Chem. Res.* 2011, 45, 424-433.

МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ – ПРЕКУРСОРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Блохина М.Х., Щербакова Г.И., Жигалов Д.В., Городецкая А.В., Прохорцев В.В.,
Воробьев А.А., Стороженко П.А.

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва, Россия
105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38
blokhina@eos.su*

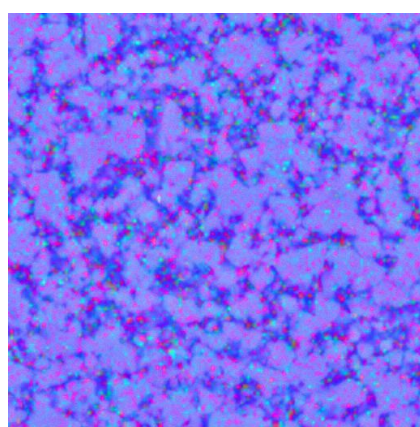
Соконденсацией олигокарбосилана (продукт термической перегруппировки полидиметилсилана) и органоцирконийоксантирийоксаналюмоксановых или органомагнийоксантирийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным соотношением Al/Y=1,67 Al/Zr=200 и Al/Y=6 Al/Mg=2 соответственно, синтезированы металлокарбосиланы (AlYMПКС) [1] общей формулы:



где k=15-30, p=0,15-3,0; M = Zr, Mg.

Синтезированные AlYMПКС представляют собой твердые олигомеры темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в толуоле, гексане, ксилоле и бензоле. Полученные AlYMПКС могут обладать волокнообразующей способностью.

Пиролиз AlYMПКС (T = 1500°C, в атмосфере аргона) приводит к образованию высокочистой, высокотермостойкой, модифицированной карбидокремниевой керамики. Картирование с наложением элементов на одной карте и рентгеновский элементный микроанализ керамики из AlYMgПКС представлены на рисунке 1.



SiAlY

| Элемент | Весовой % | Атомный % |
|---------|-----------|-----------|
| C K | 39.60 | 60.22 |
| O K | 1.32 | 1.51 |
| Mg K | 0.02 | 0.01 |
| Al K | 0.63 | 0.43 |
| Si K | 58.03 | 37.75 |
| Y K | 0.40 | 0.08 |

Рисунок 1 – Картирование с наложением элементов на одной карте и рентгеновский элементный микроанализ керамики из AlYMgПКС после 1500 °С (Ar)

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2712240 РФ. *Бюл. изобрет.*, 2020, 3.

ИНГИБИРОВАНИЕ ФИБРИЛЛООБРАЗОВАНИЯ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА В РАСТВОРАХ ХОЛАТА НАТРИЯ

Богданова Л.Р.

*Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
420111, Россия, Казань, ул. Лобачевского 2/31
chemli@mail.ru*

Амилоидные фибриллы – высокоупорядоченные белковые агрегаты, характеризующиеся нарушением нативной структуры и высоким содержанием β -структур, связанные с патогенезом ряда нейродегенеративных заболеваний, таких как болезни Альцгеймера и Паркинсона. В настоящее время активно ведется поиск потенциальных терапевтических агентов, способных предотвратить появление амилоидных структур, замедлить этот процесс либо разрушить уже имеющиеся патологические образования. В данной работе рассмотрено ингибирование фибриллообразования модельного белка, бычьего сывороточного альбумина, в растворах холата натрия, натурального поверхностно-активного вещества (ПАВ), являющегося компонентом желчи.

Бычий сывороточный альбумин (БСА) – основной белок плазмы крупного рогатого скота, обладающий высоким сродством к различным лигандам. Его основная функция заключается в транспорте различных метаболитов в организме. Обладает гибкой структурой, которая определяется физико-химическими характеристиками среды и взаимодействием с малыми молекулами. БСА часто используется в качестве модельной системы для исследования изменений структуры белка при взаимодействии с различными молекулами.

В работе показано, что холат натрия приводит к снижению скорости фибриллообразования, степень которого зависит от агрегационного состояния ПАВ. Методом триптофановой флуоресценции установлено, что холат натрия в мицеллярной форме приводит к усилению стабильности белка по отношению к тепловой денатурации. Посредством метода ИК-спектроскопии показано, что изменения вторичной структуры БСА в присутствии холата натрия приводят к повышению термостабильности белка и ингибированию образования фибрилл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-24-00431.

ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III). СИНТЕЗ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бочкарев Л.Н.¹, Паршина Ю.П.¹, Комарова А.Д.^{2,3}, Ковылина Т.А.¹, Щеславский В.И.²,
Ширманова М.В.²

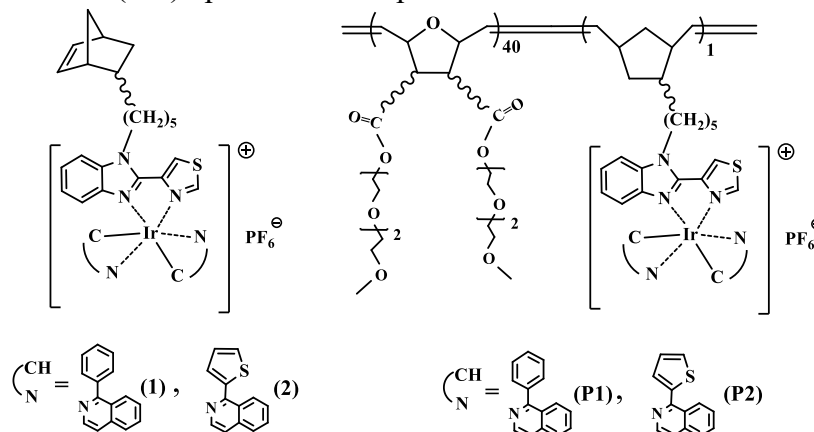
¹ *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия, 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.*

lnb@iomc.ras.ru

² *Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород,
Россия, 603005, Россия, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д.10/1.*

³ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия, 603005, Россия, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23.*

Синтезированы новые циклометаллированные комплексы иридия(III) с норборнензамещенными тиабендазолными лигандами (соединения **1**, **2**) и на их основе методом метатезисной полимеризации получены водорастворимые полимерные комплексы **P1** и **P2**, проявляющие интенсивную кислород-зависимую фотолюминесценцию (ФЛ) оранжевого и красного цветов.



Полимерные комплексы **P1** и **P2** выделены с высокими выходами в виде устойчивых на воздухе смолообразных веществ хорошо растворимых в THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, H₂O и нерастворимых в гексане. Соединения идентифицированы ИК-, ЯМР-спектроскопией и ГПХ. Средневесовые молекулярные массы *M_w* составляют 66300-48100, молекулярно-массовое распределение *M_w/M_n* – 1.12-1.16.

Спектры ФЛ полимеров содержат широкие полосы с максимумами при 590 нм (**P1**) и 635 нм (**P2**), обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд (³MLCT), смешанными с переходами с переносом заряда с лиганда на лиганд (³LLCT) в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимеров в дегазированных растворах H₂O составляют 9.8-4.2%. В аэрированных растворах квантовые выходы уменьшаются соответственно в 1.7-1.9 раза. Время жизни фосфоресценции **P1** и **P2** в дегазированных водных растворах составляет соответственно 3.8 мкс и 5.1 мкс и уменьшается в 1.7-1.9 раза в аэрированных растворах.

Установлено, что соединения **P1**, **P2** проникают в клетки СТ26 (колоректальный рак мыши), проявляют низкую цитотоксичность и могут рассматриваться как потенциальные сенсоры кислорода в живых клетках и тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-15-00294.

САХАРОЗАМЕНИТЕЛИ КАК ОБЪЕКТЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Будаева М.В.¹, Мелерзанов А.В.¹

¹Московский Физико-технический Институт (Национальный Исследовательский Университет) Россия

141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 7,
mary.v.budaeva@gmail.com

Сахарозаменители играют важную роль в пищевой промышленности благодаря способности воспроизводить сладкий вкус без калорий или с минимальным их количеством. Современные исследования в области супрамолекулярной химии, изучающей нековалентные взаимодействия молекул, открыли новые возможности для понимания их взаимодействий с биомолекулами и рецепторами. Это важно для создания безопасных и эффективных заменителей сахара.

Сахарозаменители бывают натуральными и искусственными. Натуральные, такие как стевия, образуют водородные связи с белками [1], а эритрит и ксилит — это сахарные спирты, которые структурируются через водородные связи [2]. Искусственные заменители, такие как аспартам и сахарин, взаимодействуют с рецепторами через π - π и ионные связи [3].

Нековалентные взаимодействия с рецепторами вкуса включают водородные связи, дипольные взаимодействия и гидрофобные эффекты. Стевия, например, формирует водородные связи с активными центрами рецепторов, что объясняет её интенсивную сладость [4].

Интересным аспектом является включение сахарозаменителей в супрамолекулярные комплексы, например, с циклодекстринами, которые улучшают их растворимость, стабильность и биодоступность [5]. Это открывает перспективы для разработки новых пищевых добавок с улучшенными свойствами.

Применение супрамолекулярных принципов также позволяет создавать сахарозаменители с улучшенными характеристиками, такими как большая сладость и снижение побочных вкусовых ощущений. Изменение супрамолекулярных взаимодействий может повысить безопасность и эффективность продуктов [6].

Супрамолекулярная химия открывает новые возможности для улучшения свойств сахарозаменителей и их взаимодействий с биологическими системами, что важно для пищевой и фармацевтической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Del Valle E.M.M. *Process Biochemistry*, 2004, 39, 1033-1046.
2. Mazi T.A., Stanhope K.L. *Nutrients*, 2023, 15(1), 204.
3. Jadhav V., Joshi A., Kshirsagar R. *Journal of Food Additives*, 2024, 5, 55-72.
4. Li J., Thaker P., Jiang D., Huang Q., Ho C.-T. *Nutrition & Food Science*, 2024, 54(2), 162-175.
5. Cid-Samamed A., Rakmai J., Mejuto J.C., Simal-Gandara J., Astray G. *Food Chemistry*, 2022, 373, 131582.
6. Castro-Muñoz R., Correa-Delgado M. *Food Chemistry*, 2021, 357, 129641.

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАХМАЛА И ЕГО ФРАКЦИЙ – АМИЛОЗЫ И АМИЛОПЕКТИНА ЗЕРНА РЖИ

Черных В.Я., Быкова Н.Ю.

ФГАНУ НИИХП, 107553, Россия, Москва, ул. Большая Черкизовская 26а.
polybiotest@rambler.ru, aquamarine-neo@mail.ru

Селекционная оценка сортов зерна ржи требует создания более интегративных методик определения не только содержания водорастворимых пентозанов (ВРП), но и комплексного исследования состояния всего углеводно-амилазного комплекса получаемой из него ржаной муки – это содержание крахмала и соотношение в нем амилозы и амилопектина, а также активности собственных амилаз. Реализация такого подхода обеспечит наиболее четкую дифференциацию изучаемых селекционерами растительных крахмалосодержащих гибридов и эффективное использование в различных отраслях пищевой промышленности новых сортов сельскохозяйственных культур, в т.ч. зерна ржи, включаемых затем в Госреестр.

Целью работы является анализ основных качественных показателей физико-химических характеристик (ФХХ) ржаного крахмала и его фракций (амилозы и амилопектина) двух сортов ржи, отличающихся содержанием ВРП, которое косвенно определялось по показателю вязкости водного экстракта (ВВЭ) зернового шрота [1].

Исследования проводили на высоковязком сорте ГК-494-ВВ (с более высоким содержанием ВРП), отвечающим задачам хлебопекарного производства, и относительно низковязком сорте ржи Московская 15, который использовали как контрольную пробу. На основании использования методики анализа динамики и кинетики реологического поведения клейстеризованной суспензии ржаной муки [2] выявлены качественные различия основных компонентов крахмала – амилозы и амилопектина, как показано на рисунке 1.

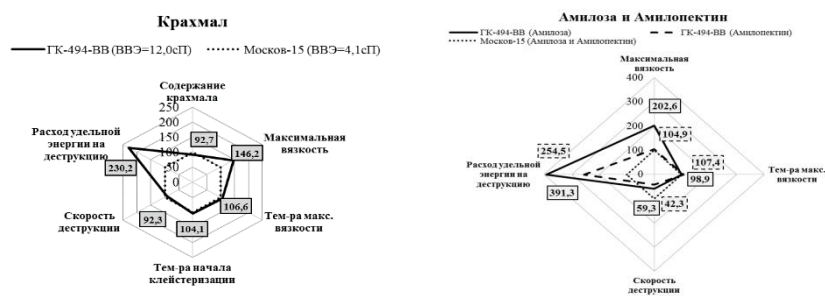


Рисунок 1 – Физико-химические свойства крахмала и его фракций исследуемых сортов ржи (значение показателя у контрольной пробы принято за 100%)

Из рис. 1 видно, что при целенаправленной селекции высоковязких сортов ржи возможно управление хлебопекарными свойствами ржаной муки путем изменения ФХХ свойств крахмала и его фракций и, в первую очередь, амилозы, обладающей высокой водосвязывающей способностью (максимальная вязкость данной фракции увеличилась на 102,6%, а амилопектиновой – на 4,9% по сравнению с аналогичными показателями контрольной пробы). В совокупности все эти изменения привели к повышению показателей качества изготовленного ржаного хлеба, а именно снижению упека на 3,6% и повышению в 2 раза его формоустойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончаренко А.А., Черных В.Я., Макаров А.В., Быкова Н.Ю., Карпушина Е.В., Яшина Н.А. *Рос. с.-х. наука*, 2022, 1, С.31-37.
2. Черных В.Я., Ширшиков М.А. *Хлебопродукты*, 2002, 1, С.21-24.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПИРРОЛИДИНИЕВЫХ ПАВ ФРАГМЕНТОМ ЛИПОВОЙ КИСЛОТЫ: АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Валеева Ф.Г.¹, Васильева Э.А.¹, Бабкин Р.А.^{1,2}, Кузнецов Д.М.¹, Низамеев И.Р.¹,
Любина А.П.¹, Волошина А.Д.¹, Захарова Л.Я.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68
vasilevaelmira@mail.ru

На сегодняшний день область применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) довольно широка: от моющих средств до биомедицины. Несмотря на многообразие структур амфифилов, задача создания новых эффективных, экологически чистых амфифильных соединений, соответствующих принципам «зеленой химии», остается значимой задачей для химиков. В данной работе проведен синтез гомологического ряда катионных пирролидиниевых ПАВ, функционализированных фрагментом альфа-липоевой кислоты (LPS-n, где n = 10, 12, 14, 16; рисунок 1).

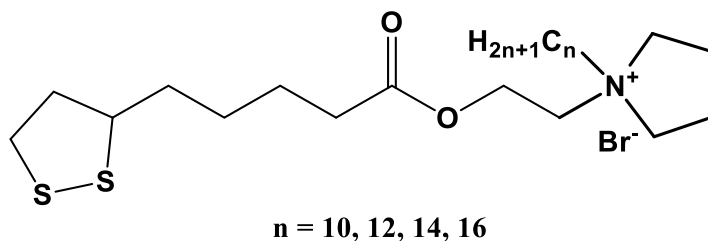


Рисунок 1. Структурная формула амфифилов

С использованием широкого спектра физико-химических методов получена исчерпывающая информация о концентрационных порогах агрегации амфифилов. Методом тензиометрии показано, что критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) LPS-10 составляет 2 мМ, а затем уменьшается в 33 раза при переходе к его гексадецильному гомологу (ККМ=0.06 мМ). Наличие гидрофобного липоидного фрагмента позволило снизить значения ККМ LPS-n до 15 раз по сравнению с аналогами с карбаматным фрагментом при сопоставимой длине углеводородного фрагмента. Амфифилы проявили высокий солюбилизующий эффект по отношению к гидрофобным лекарствам, таким как индометацин, напроксен и глипизид. Методом динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и флуоресцентной спектроскопии продемонстрировано образование сферических везикулярных структур диаметром до 250 нм. Показано, что LPS-n проявляют высокую биологическую активность в отношении широкого спектра патогенных микроорганизмов, включая резистентные формы золотистого стафилококка. Гексадецильное производное проявляет селективное действие в отношении опухолевых клеток двенадцатиперстной кишки NuTu 80 (IC_{50} = 5.6 мкМ) на уровне коммерческого препарата фторурацила, демонстрируя меньшую токсичность для нормальных клеток Chang liver. Низкие ККМ, способность растворять гидрофобные лекарства и высокая биологическая активность позволяют рекомендовать эти ПАВ для биомедицинского применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-13-00301), <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>.

БИОДЕГРАДАЦИЯ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КАРБАМАТСОДЕРЖАЩИХ МОНОКАТИОННЫХ МОРФОЛИНИЕВЫХ ПАВ

Васильева Л.А.¹, Гайнанова Г.А.¹, Маркелов А.К.¹, Кузнецов Д.М.¹, Ленина О.А.¹,
Любина А.П.¹, Волошина А.Д.¹, Петров К.А.¹

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
lkelv@bk.ru*

Включение фрагментов, способных к элиминированию, например, сложноэфирных, амидных, дисульфидных, карбаматных, в структуру катионных ПАВ является благоприятным с точки зрения влияния на их агрегационное поведение и функциональную активность. В настоящей работе были синтезированы монокатионные морфолиНИЕВЫЕ ПАВ с карбаматным фрагментом, 4-(2-(алкилкарбамоилокси)этил)-4-метилморфолиний бромиды (C_nMB-carb, где n = 10, 12, 14, 16), и проведена оценка их антимикробной активности и способности к биоразложению.

На первом этапе методом «закрытых бутылей» была определена способность исследуемых ПАВ к биоразложению. Эксперимент был проведен в течение 28 дней с использованием ила городских очистных сооружений в качестве источника микроорганизмов. Установлено, что степень биоразложения для всех гомологов составляет от 56.7% до 62.3%, что позволяет отнести гомологическую серию C_nMB-carb к классу биоразлагаемых соединений [1,2]. Антимикробная активность C_nMB-carb была исследована в отношении грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*), *Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis*, включая метициллин-резистентные штаммы *S. aureus* (*MRSA-1* и *MRSA-2*)), грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), а также грибов (*Candida albicans*). Установлено, что антимикробная активность ПАВ достигает максимального значения для C₁₄MB-carb. Примечательно, что C_nMB-carb способны подавлять рост штаммов бактерий *MRSA-1* и *MRSA-2*, тогда как хлорамфеникол и норфлоксацин были неэффективны. На следующем этапе была определена способность наиболее активных представителей гомологического ряда (C₁₂MB-carb, C₁₄MB-carb, C₁₆MB-carb) разрушать клеточную стенку и мембрану бактерий *S. aureus*, а также снижать потенциал клеточной мембраны. На всех этапах эксперимента по определению механизма антимикробного действия морфолиНИЕВЫХ ПАВ была показана дозозависимая активность C_nMB-carb. Установлено, что гидрофобный эффект и положительный заряд ПАВ являются ключевыми факторами, влияющими на их антимикробный потенциал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kushnazarova R.A., Mirgorodskaya A.B., Vasilieva E.A., Lenina O.A., Petrov K.A., Zakharova L.Ya. *Pest Manag. Sci.*, 2024, ps.8329.
2. Žgajnar-Gotvajn A., Zagorc-Končan J., *Chemosphere*, 1999, 38, 1339–1346.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20084, <https://rscf.ru/project/24-23-20084/>.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИГАНДОВ САЛЕНОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ О-КСИЛИЛЕНДИАМИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ 3d МЕТАЛЛОВ

Володин П.А.¹, Шутилов И.Д.², Овсянников А.С.², Французова Л.В.², Герасимова Д.П.², Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
pavel.volodin.12@gmail.com

Основания Шиффа являются привлекательными лигандами для молекулярного дизайна металл-органических комплексов с настраиваемыми функциональными свойствами (молекулярные магниты, спин-кроссоверные материалы, катализаторы) [1-4]. По сравнению с традиционными аналогами (аналог о-фенилендиимина), лиганды на основе молекулярной платформы о-ксилендиамина способны демонстрировать повышенную конформационную гибкость, благодаря появлению двух метиленовых групп между атомами азота иминной группы и фениленовым кольцом, а также увеличивает размер хелатной полости, что потенциально способствует образованию различных металлокластеров.

В данной работе представлен синтез и структура новых *N,O*-донорных бисхелатных (саленоподобных) лигандов на основе о-ксилилендиаминовой платформы, а также моно- и полиядерных комплексов с катионами 3d-металлов на их основе. Структура полученных комплексов была установлена с помощью монокристаллического РСА, ИК, ТГ/ДСК, элементного анализа. В докладе будут обсуждаться кристаллические структуры, а также их факторы, влияющие на образование моно- би- и трёхъядерных комплексов.

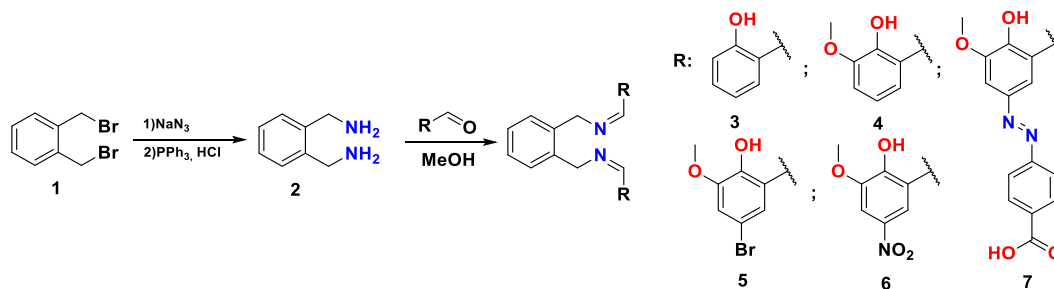


Рис.1. Схема получения целевых оснований Шиффа на основе о-ксилилендиамина 3-7

ЛИТЕРАТУРА

1. Tan J., Sun X., Qi X., Zhan S., *Inorg. Chem. Commun.* 2022, 146, 110053.
2. Angelis F. De, Fantacci S., Sgamellotti A., Cariati E., Ugo R., Ford P.C., *Inorg. Chem.* 2006, 45, 10576–10584.
3. Vallavoju R., Kore R., Parikerala R., Subburu M., Gade R., Kumar V., Raghavender M., Chetti P., Pola S, *Photochem.* 2023, 3, 274-287.
4. Hahn P., Ullmann S., Klose J., Peng Y, Powell A., Kersting B., *Dalton Transactions*, 2020, 49, 10901-10908.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОННЫХ ЛИПОСОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗОТИУРОНИЕВЫМИ ПАВ, ДЛЯ ЗАГРУЗКИ ГИДРОФИЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ

Гайнанова Г.А.^{1,2}, Васильева Л.А.¹, Романова Э.А.^{1,2}, Бахтияров Д.И.², Галкина И.В.²,
Захарова Л.Я.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань ул. Кремлевская, д. 29/1

lkelv@bk.ru

Липосомы занимают лидирующую позицию среди наноразмерных систем доставки лекарств благодаря возможности их адаптации под конкретные задачи путем различных модификаций, а также универсальности в отношении природы загружаемого субстрата. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), прежде всего неионной природы, широко используются для нековалентной модификации липосом. В данной работе представители двух гомологических серий катионных изотиуруниевого ПАВ с бромидным (ITuBr-n) и 7-хлор-4,6-динитробензофуросан-5-олят анионами (ITuVf-n) были включены в липидный бислой липосом на основе фосфатидилхолина и холестерина.

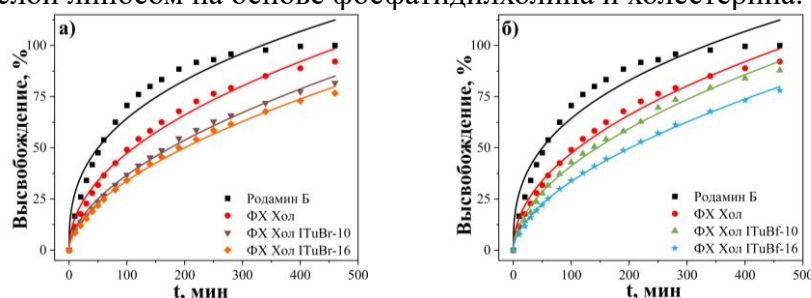


Рисунок 1. Кинетические кривые высвобождения родамина Б из липосом, модифицированных (а) ITuBr-n (б) ITuVf-n, соотношение ПАВ/липид 1/35, 37°C

Поскольку катионные ПАВ являются потенциально токсичными, пассивную загрузку родамина Б в наноконтейнеры осуществляли при мольном соотношении ПАВ/липид 1/50 и 1/35. Установлено, что включение родамина Б в липосомы не приводит к значительному изменению их гидродинамического диаметра, индекса полидисперсности и дзета-потенциала. Для систем, модифицированных ITuBr-n и ITuVf-n, эффективность инкапсуляции составила более 89% с небольшим преимуществом (в среднем на 5%) в случае ПАВ с бензофуросановым противоионом. Как видно из рисунка 1, включение амфифилов в бислой замедляет высвобождение субстрата по сравнению со свободным родамином Б и немодифицированными липосомами. Влияние длины гидрофобного радикала амфифила наиболее ощутимо для изотиуруниевого ПАВ с объемным противоионом, что, вероятно, свидетельствует о вкладе связанных с головной группой противоионов в уплотнение упаковки молекул в составе везикулярного носителя.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00301, <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНОГО ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ЭССЕНЦИАЛЬНОГО МИКРОЭЛЕМЕНТА ЖЕЛЕЗА С ВИТАМИНАМИ С И В₃

Блинов А.В., Гвозденко А.А., Серов А.В., Аскерова А.С, Колодкин М.А.

¹*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1.
agvozdenko@ncfu.ru*

Дефицит железа является важной проблемой современного здравоохранения. Он является самым распространенным в мире и приводит к развитию железодефицитной анемии, которой болеют более 2 млрд. человек [1]. Железо является эссенциальным микроэлементом, который участвует в переносе кислорода эритроцитами и входит в состав некоторых белков и ферментов. Суточная норма для взрослого мужчины в среднем составляет 8 мг, для взрослой женщины – 18 мг. Одним из решений проблемы дефицита железа и железодефицитной анемии является обогащение социально-значимых продуктов питания биологически активными формами железа [2]. Целью данной работы является исследование оптических свойств тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃.

Для синтеза тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃ навеску аскорбиновой кислоты и витамина В₃ смешивали в ступке, затем добавляли гидроксид бария, сульфат железа и дистиллированную воду. Исследование оптических свойств тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃ проводили на оптическом спектрофотометре СФ-56 (Российская Федерация). Помимо тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃ исследовали сульфата железа, гидроксида бария, витамин С, витамин В₃.

Анализ полученных спектров поглощения показал, что в спектрах витаминов С и В₃, гидроксида бария отсутствуют максимумы поглощения в диапазоне от 300 до 1100 нм. У сульфата железа присутствует максимум поглощения на 940 нм. В спектре поглощения тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃ присутствует максимум поглощения на 560 нм. Полученные данные свидетельствуют о формировании тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента железа с витаминами С и В₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеева Т. Железо (Fe) для организма–30 лучших источников и значение для здоровья // Журнал здорового питания и диетологии. – 2021. – Т. 4. – №. 18. – С. 66-75.
2. Blinov A. et al. Synthesis and stability study of iron (II) ascorbatolizinate // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – Т. 2931. – №. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-76-10063, <https://rscf.ru/project/24-76-10063/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА ЦИНКА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ

Блинов А.В., Ясная М.А., Гвозденко А.А., Бочаров Н.М., Шевченко И.М.

¹Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1.
agvozdenko@ncfu.ru

В последнее время увеличился интерес исследователей к получению искусственно сконструированной структуры наночастиц с новыми свойствами. Соединения с четко определенной структурой, полученные из специально подобранных наночастиц, предоставляют возможности для оптимизации свойств материалов и открывают возможности для наблюдения интересных и потенциально полезных новых свойств [1]. $ZnCO_3$ используется в респираторах благодаря его эффективности в удалении токсичных газов, а также для получения ультрадисперсного оксида цинка (ZnO), который имеет множество применений в промышленности [2]. Известно, что для сохранения свойств и повышения эффективности наноразмерных материалов применяют стабилизацию с использованием различных биополимеров. Целью данной работы стало исследование микроструктуры наноразмерного карбоната цинка, стабилизированного хитозаном.

Наночастицы $ZnCO_3$ были получены методом химического осаждения в водной среде. Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.

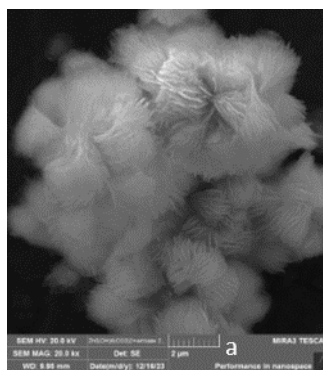


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии образца наноразмерного карбоната цинка, стабилизированного хитозаном (увеличение в 20 000 раз)

Анализ рисунка 1 показал, что образец состоит из пластинок, собранных в агрегаты диаметром от 1,5 до 5 мкм. Толщина пластинок варьируется от 20 до 60 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pourmortazavi S. M. et al. Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles //Journal of Molecular Structure. – 2015. – Т. 1099. – С. 232-238.
2. Alhawi T. et al. Hydrothermal synthesis of zinc carbonate hydroxide nanoparticles //Procedia engineering. – 2015. – Т. 102. – С. 356-361.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ КАК СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ФИНГОЛИМОДА

Делягина Е.С.^{1,2}, Гарибян А.А.¹, Терехова И.В.¹

¹*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39.*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

Рассеянный склероз является одним из частых хронических аутоиммунных заболеваний центральной нервной системы, при котором поражается миелиновая оболочка проводников головного и спинного мозга. В России в 2010 г. для лечения больных с ремиттирующим рассеянным склерозом было зарегистрировано лекарственное соединение финголимод. Финголимод – первый пероральный препарат, изменяющий течение рассеянного склероза, который имеет принципиально новый механизм действия и представляет собой модулятор сфингозин-1-фосфатных рецепторов. Несмотря на значительную эффективность финголимода его применение имеет ряд существенных ограничений. В частности, растворимость финголимода заметно снижается при повышении рН среды, кроме того, в фосфатных буферных растворах наблюдается резкое понижение растворимости и образование осадка. Преодоление выявленных недостатков возможно благодаря использованию супрамолекулярных систем. Биосовместимые металл-органические каркасные структуры на основе циклодекстринов представляют собой координационные соединения, обладающие развитой удельной поверхностью, которая определяется наличием пор разного диаметра, благодаря чему они способны не только адсорбировать молекулы лекарственных соединений, но и влиять на их физико-химические свойства. В связи с этим, цель данной работы заключалась в разработке металл-органических каркасов на основе нативных циклодекстринов и выявлении возможности их использования для создания систем доставки финголимода.

В рамках данной работы, металл-органические каркасы на основе природных циклодекстринов были синтезированы и затем загружены финголимодом методом пропитывания. Полученные композиты охарактеризованы с привлечением методов рентгенофазового анализа, низкотемпературной сорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии. Проведено кинетическое исследование процессов высвобождения финголимода из каркасов в средах с физиологическим значением рН. Проанализировано влияние структуры циклодекстринов и металл-органических каркасов на их основе на фармакологически значимые свойства финголимода.

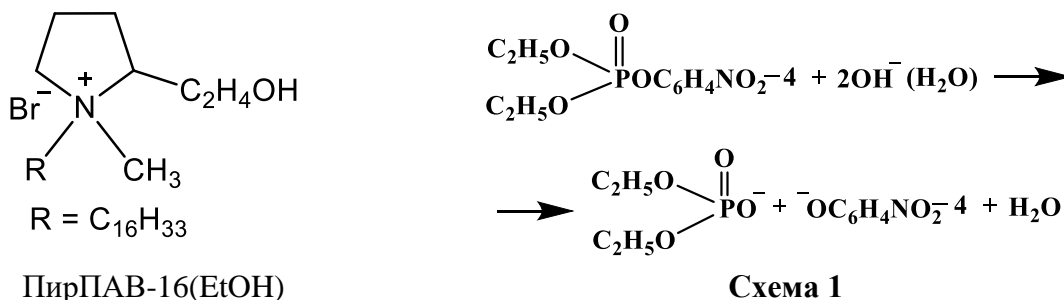
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-10085).

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОГО ЭКОТОКСИКАНТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПИРРОЛИДИНИЕВОГО ПАВ

Жильцова Е.П., Валеева Ф.Г., Кузнецов Д.М., Васильева Э.А., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
Zhiltsova@iopc.ru

Наличие в структуре поверхностно-активного вещества природного фрагмента влияет на его агрегационные свойства, увеличивает биосовместимость, расширяет круг практических приложений, а также усиливает функциональный отклик систем на их основе (в том числе каталитических) [1, 2]. Нами УФ-вид спектрофотометрическим методом исследовано влияние мицеллярных растворов пирролидиниевого ПАВ с 2-гидроксиэтильным фрагментом (ПирПАВ-16(EtOH)) на гидролитическое разложение фосфорорганического экотоксиканта – инсектицидного препарата параоксона (pH=12, 25°C) (Схема 1).



Полученная зависимость наблюдаемой константы скорости процесса от концентрации амфифила количественно обработана в рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа. Определены характеристики мицеллярно-катализируемого процесса - константа связывания субстрата (параоксона) (K_s , л/моль) и нуклеофила (гидроксид-иона) (K_{Nu} , л/моль) с агрегатами ПирПАВ-16(EtOH), константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе (k_{2m} , л/(моль с)), критическая концентрация мицеллообразования ПАВ (ККМ) в присутствии инсектицида, а также факторы, определяющие каталитическое влияние мицелл – фактор концентрирования реагентов в агрегатах (F_c) и фактор смены микроокружения реагентов (F_m). Показана высокая степень связывания параоксона с агрегатами ПАВ (значение K_s более двух порядков) и определяющая роль фактора F_c в каталитическом действии мицелл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габдрахманов Д.Р., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Гиниятуллин Р.Х., Семенов В.Е., Резник В.С., Коновалов А.И. *Ж. Орг. химии*, 2014, 50 (4), 512-517.
2. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Туровская М.К., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. *Ж. Орг. химии*, 2021, 57 (3), 352-362.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10033.

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ КАТИОННЫХ ПАВ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ПРОТИВОМАЛЯРИЙНОГО ПРЕПАРАТА АРТЕМИЗИНИНА

Жильцова Е.П., Васильева Л.А., Загидуллин А.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
Zhiltsova@iopc.ru*

Спектрофотометрическим методом исследовано влияние мицеллярных растворов катионных поверхностно-активных веществ 1-цетил-4-аза-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромида (**D-16(Br)**) и цетилтриметиламмоний бромида (**ЦТАБ**), а также металломицеллярных систем на основе амфифильных комплексов **D-16(Br)** с нитратом гадолиния(III) (комплекс **1**) и с бромидом меди(II) (комплекс **2**) состава металл : лиганд = 1:1 на водорастворимость эффективного и быстродействующего природного препарата артемизинина против *Plasmodium falciparum* и других паразитов, вызывающих малярию. Помимо противомаларийного действия артемизинина известны его противораковые, противодиабетические, антитуберкулезные, антиаритмические и другие свойства. Однако, плохая растворимость этого лекарственного средства в воде приводит к его низкой биодоступности и затрудняет применение в медицинской практике.

Количественную оценку влияния катионных ПАВ на содержание артемизинина в водной системе проводили методами турбидиметрии и по изменению оптической плотности солюбилизата ($A_{\text{арт}}$) в насыщенных препаратом мицеллярных растворах ПАВ с ростом концентрации амфифилов. Определены значения солюбилизационной емкости систем, существенно превышающие (до 14 раз) солюбилизационную емкость по отношению к другим гидрофобным субстратам – красителю Оранжевый OT и противогрибковому препарату гризеофульвину [1,2]. Увеличение растворимости артемизинина в исследованных системах изменяется в ряду комплекс **1** \approx **ЦТАБ** $<$ **D-16(Br)** и достигает 17–36 раз. Методом динамического и электрофоретического светорассеяния установлена зависимость размера агрегатов металлоПАВ и лиганда в присутствии артемизинина и дзета-потенциала систем от концентрации амфифилов, а также влияние препарата на морфологию агрегатов. Показана возможность образования мицеллярных и более крупных по размеру структур (предположительно везикулярных) и их сосуществования в растворе. Определен период химической стабильности артемизинина в растворах ПАВ. Наименьшая стабильность препарата наблюдалась в системе на основе комплекса **2**. Для **D-16(Br)** и **ЦТАБ** период стабильности составил 11–14 суток, а для комплекса гадолиния (комплекс **1**) – более двух месяцев.

Полученные данные свидетельствуют о том, что мицеллярные и металломицеллярные растворы **D-16(Br)**, **ЦТАБ** и комплекса гадолиния (комплекс **1**) являются системами, значительно повышающими растворимость и, следовательно, биодоступность артемизинина. При относительно низких концентрациях ПАВ в водной среде концентрация препарата увеличивается более, чем на порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhil'tsova E.P., Ibatullina M.R., Safina N.Kh., Zakharova L.Ya. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, 92 (4), 668-678.
2. Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. *Colloid J.*, 2020, 82 (1), 8-15.

ONE-POT СИНТЕЗ БЕНЗОФОСФОЛЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ПРОИЗВОДНЫХ Р(III) С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ФЕНОЛАМИ

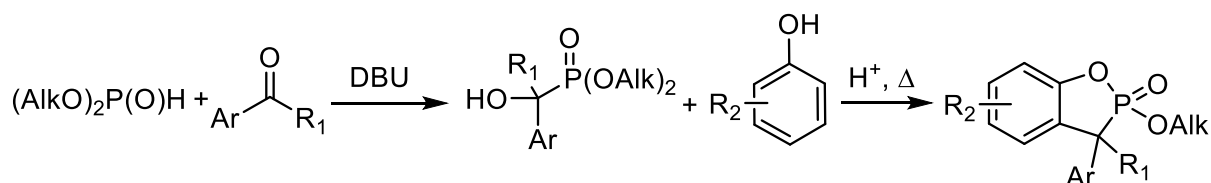
Заборский М.А.^а, Татаринов Д.А.^{а,б}, Миронов В.Ф.^{а,б}

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420029, Казань, ул. Академика Арбузова, 8
e-mail: makazab35@gmail.com

Бензофосфолены являются пятичленными фосфорсодержащими гетероциклами, проявляющими высокую биологическую активность [1]. Некоторые их производные обладают противовоспалительной, противоопухолевой, противовирусной активностью [2]. Кроме того, эти соединения могут выступать в роли антиоксидантов [3].

В данной работе представлен новый метод синтеза бензофосфоленов на основе последовательности реакций Абрамова и Фриделя-Крафтса. Метод включает образование связей Р-С и С-С, а также внутримолекулярную переэтерификацию с замыканием цикла. Все стадии процесса выполняются «one-pot», что позволяет синтезировать целевые структуры по эффективному атом-экономному подходу и без использования дорогих и сложных реагентов. В дополнение к этому, предложенная нами методика отличается вариабельностью и может быть проведена в широком температурном диапазоне как в растворителе, так и в его отсутствие.



Общая схема двухстадийного синтеза бензофосфоленов

ЛИТЕРАТУРА

1. Nozaki E., Gotoh M. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Biol. Lipids.*, 2011, 4, 271–277.
2. Nifantiev E.E., Khrebtova S.B. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.*, 2002, 1, 251–259.
3. Perez-Prieto J., Galian R.E. *Org. Lett.*, 2004, 6, 561–564.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ 1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ

Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Ившин К.А.,
Катаева О.Н., Метлушка К.Е.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
ZRuzal94@mail.ru

1,4,2-Оксазафосфоринаны представляют собой циклические шестичленные N-замещенные производные α -аминофосфоновых кислот и являются достаточно перспективными соединениями с точки зрения изучения биологической активности [1]. Кроме того, возможность введения в структуру 1,4,2-оксазафосфоринанов как доноров, так и акцепторов водородных связей в сочетании с их структурной жесткостью и стабильностью, делает их перспективными объектами для решения таких задач как инженерия кристаллов, получение хиральных индукторов или асимметрический органокатализ.

Синтез ряда 1,4,2-оксазафосфоринанов был осуществлён взаимодействием иминов, несущих свободную гидроксильную группу, с триалкилфосфитами и монохлоруксусной кислотой (схема 1) [2, 3].

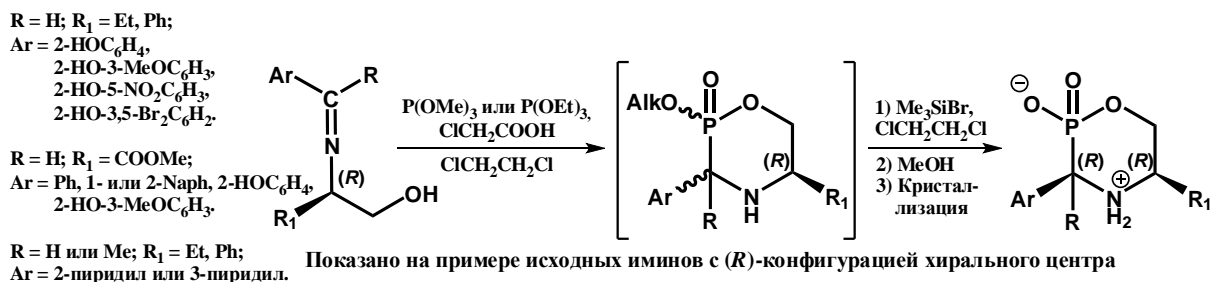


Схема 1. Синтез 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов

Описанный метод синтеза позволяет получать целевые продукты в диастереомерно чистом виде с выходами равными 35-70%. Структура основных диастереомеров всех синтезированных соединений чётко установлена с помощью совокупности методов РСА и ЯМР-спектроскопии. Найден метод определения оптической чистоты полученных 1,4,2-оксазафосфоринанов, заключающийся в использовании α - или γ -циклодекстринов в качестве хиральных шифт-реагентов, что важно, учитывая возможность прототропной 2-азааллильной перегруппировки исходных иминов, приводящей к рацемизации продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Метлушка К.Е., Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К. *Жур. Общ. Хим.*, 2023, 93, 1365-1391.
2. Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Метлушка К.Е. *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.*, 2021, 1383-1387.
3. Зиннатуллин Р.Г., Бадеева Е.К., Никитина К.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е. *Жур. Общ. Хим.*, 2022, 92, 1906-1915.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОТИАЗИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

Злыгостев А.Д.^{1,2}, Кононов А.И.¹, Стрекалова С.О.¹, Хворова М.А.^{1,2}, Будникова Ю.Г.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

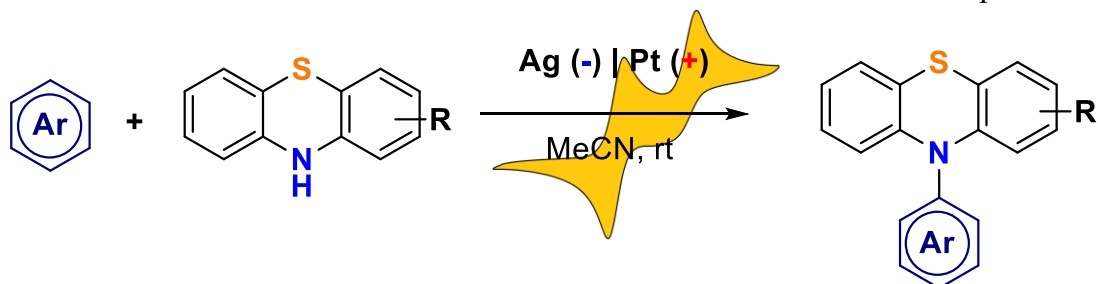
²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

andrey.windsor29@yandex.ru

Фенотиазин и его производные представляют значительный интерес в медицинской химии благодаря фармакологическим свойствам, и на настоящий момент активно используются в противогрибковой, противораковой и антиоксидантной терапии [1]. Поиск и развитие новых синтетических способов введения фенотиазиновых фрагментов остается актуальной задачей для органической и медицинской химии.

В последние годы активное развитие получили подходы к получению фенотиазиновых производных в условиях окислительного C-H/N-H сочетания производных фенотиазина с ароматическими субстратами, как с использованием традиционных окислителей, так и в условиях фото- и электроиндуцирования [2-4]. Особое значение имеют электрохимические методы аминирования, поскольку они осуществляются за счет переноса электрона посредством электрического тока, что позволяет частично или полностью избежать использования дополнительных реагентов.



В данной работе была проведена серия реакций аминирования ряда ароматических субстратов производными фенотиазина в электрохимических условиях. В результате были получены продукты аминирования с выходами до 91%. Методом ЦВА исследованы электрохимические свойства используемых субстратов и полученных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babalola B., Malik M., Sharma L., Olowokere O., Folajimi O. *Results Chem.*, 2024, 101565.
2. Patureau F. *ChemCatChem*, 2019, 11(21), 5227-5231.
3. Tang S., Wang S., Liu Y., Cong H., Lei A. *Angew. Chem.*, 2018, 130(17), 4827-4831.
4. Zhao Y., Huang B., Yang C., Xia W. *Org. Lett.*, 2016, 18(14), 3326-3329.

Работа выполнена за счет гранта РНФ и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20125.

СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НОВЫХ ДИЗАМЕЩЁННЫХ ИМИННЫХ И ТРИАЗОЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Иова А.А.¹, Стрельникова Ю.В.^{1,2}, Овсянников А.С.², Исламов Д.Р.², Дороватовский П.В.³, Губайдуллин А.Т.², Клешина С.Р.², Литвинов И.А.², Фурер В.Л.⁴, Вандюков А.Е.², Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

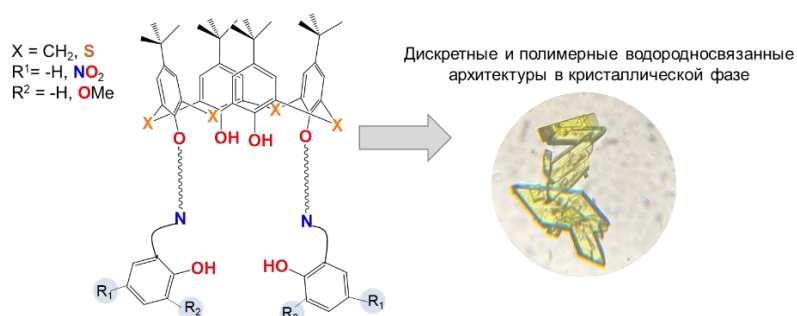
³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁴ Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

aa.iova@mail.ru

В настоящее время органические соединения в виде молекулярных кристаллов широко применяются в качестве лекарств [1], удобрений [2], а также в области полупроводниковых и оптических материалов [3]. При этом функциональные свойства таких материалов зависят от супрамолекулярной организации, которая определяется геометрией молекул и силой межмолекулярных взаимодействий [4]. В данном контексте понимание и контроль над процессом молекулярной «самосборки» органических кристаллов открывает широкие возможности управления их свойствами.

В данной работе в качестве объектов исследования выступают новые дизамещённые салицилиденаминные и триазолильные производные (тия)каликс[4]арена, способные образовывать дискретные и полимерные супрамолекулярные ансамбли в кристаллической фазе под действием межмолекулярного водородного связывания. В работе представлен синтез и структура новых макроциклических соединений, изученная с помощью ¹H/¹³C ЯМР-, ИК- спектроскопии, масс-спектрометрии, ТГ-ДСК, монокристаллографического РСА. Установлены структурные факторы, влияющие на супрамолекулярную организацию (димерные или полимерные ансамбли) полученных соединений в кристаллической фазе.



Монокристалл производного каликс[4]арена (R₁=NO₂, R₂=H) под микроскопом

ЛИТЕРАТУРА

1. Corpinot M., Vučar D. *Cryst. Growth Des.*, 2019, 19, 1426–1453.
2. Honer, K., Kalfaoglu E. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5, 8546– 8550.
3. Ostroverkhova O. *Chemical reviews*, 2016, 116, 13279-13412.
4. Gorbachuk V. V. et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 150, 104546.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139.

ПРЕДСКАЗАНИЕ ВЕЛИЧИН ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА Sc НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Исаев Я.И.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
isaev.yaroslav.ivanovo@gmail.com*

В данной работе предложена и апробирована предсказательная модель для химических сдвигов элемента Sc с использованием методов машинного обучения. В качестве алгоритма машинного обучения был выбран TransCNNi. Модель показала хорошие результаты: среднеквадратическое отклонение (RMSE) при пятикратной перекрестной проверке на тренировочном наборе данных составило 90 ppm.

Ожидается, что разработанная модель значительно упростит и ускорит процесс прогнозирования химических сдвигов для соединений с участием Sc, что окажет положительное влияние на исследовательские и прикладные задачи в области спектроскопии ЯМР. Сравнение с методом CatBoost и дескрипторами MOLD2 и CDK показало, что модель TransCNNi обеспечивает лучшие результаты, что подтверждает её высокую точность и практическую полезность для решения задач предсказания спектроскопических данных.

Разработанная модель является удобным инструментом для исследователей, позволяющим с высокой точностью предсказывать химические сдвиги ЯМР на ядрах Sc в исследуемых соединениях. Это способствует более легкой интерпретации и проведению экспериментов с ЯМР для таких соединений.

Руководитель: д.ф.-м.н. Ходов И.А.

ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПИЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Кагилев А.А.^{1,2}, Гафуров З.Н.¹, Михайлов И.К.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Al-kagilev@mail.ru

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является поиск новых доступных каталитических систем с высокой каталитической активностью [1]. Фосфор- и азотсодержащие пинцерные комплексы переходных металлов включают в себе уникальные окислительно-восстановительные свойства, что позволяет использовать данные соединения в качестве гомогенных катализаторов процессов олигомеризации этилена и медиаторного электрохимического окисления этаноламина [2]. В данной работе представлены исследования каталитических процессов, инициируемых фосфор- и азотсодержащими пинцерными комплексами металлов подгруппы никеля, типа $(^{BzTz}PCN)NiX$, где $(^{BzTz}PCN) = 2-(3-((\text{ди-трет-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол$, $X = Br$ (1), F (2) и $(PNP)MCl$, где $(PNP) = \text{бис}[2-(\text{ди-изо-пропилфосфино})-4\text{-метилфенил}]амин$, $M = Ni$ (3), Pd (4), Pt (5) (схема 1).

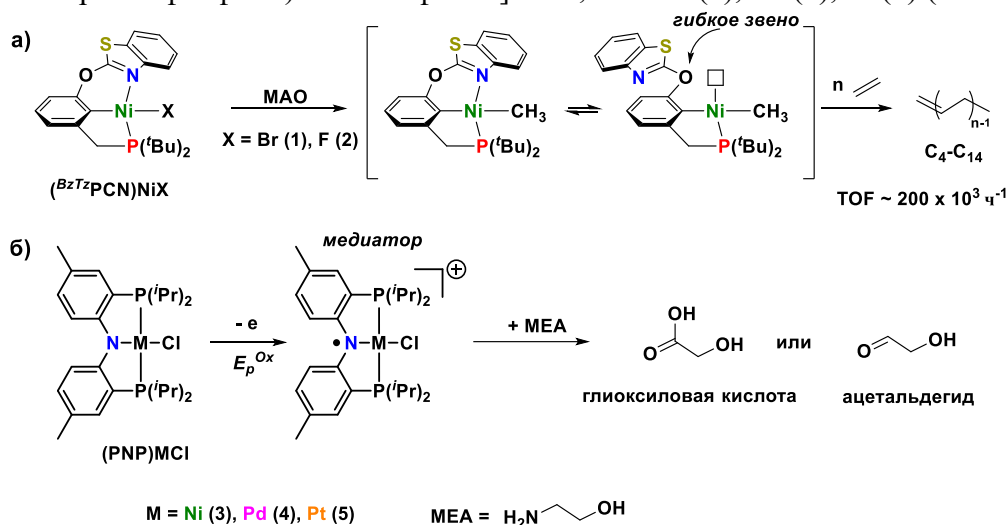


Схема 1. Процесс олигомеризации этилена комплексами 1-2 (а) и медиаторный процесс электрохимического окисления этаноламина комплексами 3-5 (б)

ЛИТЕРАТУРА

- Gafurov Z.N., Zueva E.M., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantuykov A.O., Mikhailov I.M., Khayarov K.R., Petrova M.M., Dovzhenko A.P., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D.G. *J. Organomet. Chem.*, 2021, 949, 121951.
- Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakharov I.F., Morozov V.I., Kantuykov A.O., Zaripov R.B., Zueva E.M., Mikhailov I.M., Dobrynin A.B., Kulikova V.A., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Shubina E.S., Belkova N.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *J. Electroanal. Chem.*, 2024, 956, 118084.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01215.

НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ ТИПА [NiBr(R)(bpy)] В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ С–С И С–Р

Кантюков А.О.^{1,2}, Гафуров З.Н.¹, Сахапов И.Ф.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Россия, 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, 18
kant.art@mail.ru

Никельорганические сигма-комплексы типа [NiBrR(bpy)] (bpy = 2,2'-бипиридил) обладают выдающимися каталитическими характеристиками в различных органических превращениях, таких как олиго- и полимеризация олефинов, каталитические и электрокаталитические реакции сочетания с образованием С–С и Р–С связей, они также широко применяются в качестве трансметаллирующих агентов для синтеза различных органических и элементоорганических соединений (первичных и вторичных фосфинов, иминов и др.) и, в частности, могут быть использованы для активации малых молекул (рис. 1) [1,2]. Кроме того, нами был разработан простой и эффективный электрохимический подход к синтезу комплексов [NiBrR(bpy)] путем окислительного присоединения электрохимически генерируемых *in situ* комплексов никеля(0) с bpy к органическим бромидам [2].

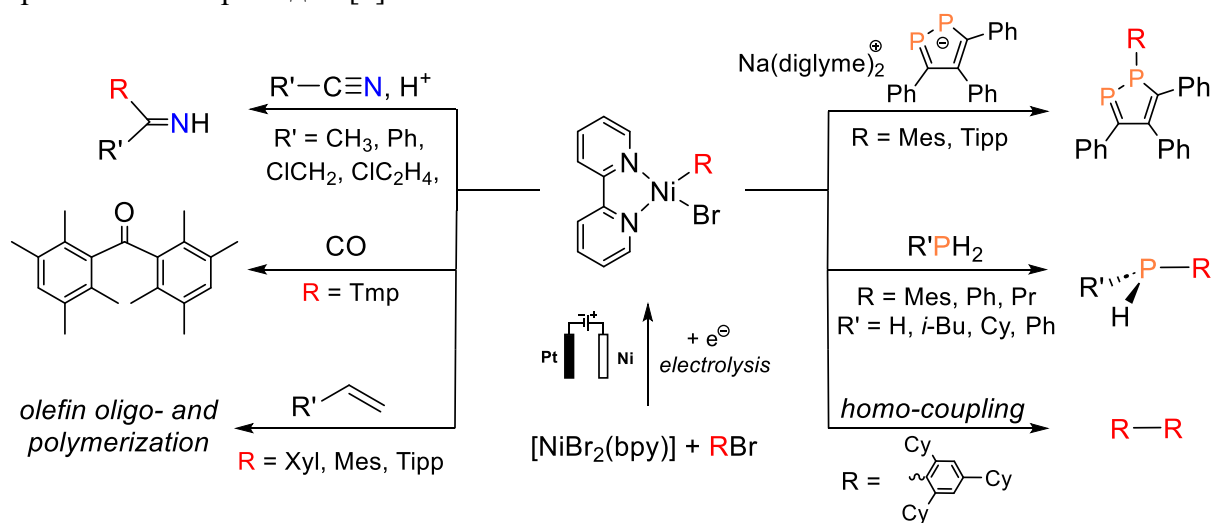


Рисунок 1. Применение никельорганических сигма-комплексов типа [NiBrR(bpy)] в органической и элементоорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantjukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 438, 213889.
2. Sakharov I.F., Zagidullin A.A., Gafurov Z.N., Khismatova D.K., Zaripov R.B., Kagilev A.A., Kantjukov A.O., Zueva E.M., Petrova M.M., Litvinov I.A., Miluykov V.A., Shmelev A.G., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *New J. Chem.* 2024, 48, 1559.
3. Gafurov Z.N., Kantjukov A.O., Kagilev A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 442, 213986.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01215.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ВИОЛОГЕНОВОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И АНИОННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Кашапов Р.Р.¹, Банкетова Д.Е.¹, Разуваева Ю.С.¹, Зиганшина А.Ю.¹, Сапунова А.С.¹, Сальников В.В.², Волошина А. Д.¹, Захарова Л.Я.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.*

² *Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420111, Казань, ул. Лобачевского, д. 2.
kashapov@iopc.ru*

В последнее время супрамолекулярная самосборка привлекает внимание исследователей во всем мире, поскольку она обеспечивает создание наноструктур с уникальными свойствами без дополнительных затрат. Спонтанная организация молекул позволяет спроектировать и разработать новые наносистемы, которые могут взаимодействовать с лекарствами, живыми клетками и генерировать отклик. Поэтому супрамолекулярные структуры имеют огромный потенциал и могут быть востребованы в самых разных отраслях человеческой деятельности. Одним из широко используемых строительных блоков таких супрамолекулярных ансамблей являются полимеры. В данной работе исследовано совместное агрегационное поведение виологенового каликс[4]резорцина с натриевыми солями РНК и казеина. Нековалентные взаимодействия макроцикла с этими полимерами приводят к образованию супрамолекулярных амфифилов, способных в свою очередь формировать сферические наночастицы. Полученные таким образом агрегаты способны инкапсулировать различные гидрофильные (доксорубин) и гидрофобные (кверцетин, олеиновая кислота) субстраты, что позволяет повысить цитотоксичность в отношении опухолевых клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050 (<https://rscf.ru/project/22-73-10050/>).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АГРЕГАТЫ КАЗЕИНАТА НАТРИЯ И ВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ КАК НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СУБСТРАТОВ

Кашапова Н.Е., Разуваева Ю.С. Зиганшина А.Ю., Сапунова А.С., Кашапов Р.Р.,
Кушназарова Р.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
razuvayeva.yuliya@iopc.ru*

Биополимеры играют важную роль в качестве компонентов систем доставки лекарств благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости и низкой иммуногенности. Казеин является широкодоступным и недорогим молочным белком. Он способен изменять свою морфологию в зависимости от условий окружающей среды, что позволяет использовать его в качестве удобного носителя биологически активных субстратов. Супрамолекулярная самосборка этого белка с амфифильными молекулами является оптимальным методом функционализации и упорядочения его структуры.

В данной работе широким набором физико-химических методов исследованы агрегационные свойства и функциональная активность казеината натрия в присутствии амфифильных виологеновых каликс[4]резорцинов с различной длиной алкильных заместителей на нижнем ободе (VR-Cn, рис. 1). Было показано, что в образовании совместных агрегатов кооперативно участвуют как гидрофобные, так и электростатические взаимодействия, а свойства смешанных частиц зависят от соотношения компонентов. Наночастицы с избытком макроцикла проявляют солубилизационную способность по отношению к гидрофобному субстрату (кверцетину). Агрегаты, содержащие избыточное количество белка и имеющие отрицательный заряд, эффективно связывают гидрофильный противоопухолевый препарат доксорубин. Наличие казеина в составе смешанных агрегатов обуславливает их чувствительность к кислотности среды. Таким образом, супрамолекулярные взаимодействия между виологеновыми каликс[4]резорцинами и казеинатом натрия приводят к спонтанному образованию наночастиц, способных выступать в качестве наноконтейнеров для связывания и pH-контролируемого высвобождения лекарственных препаратов.

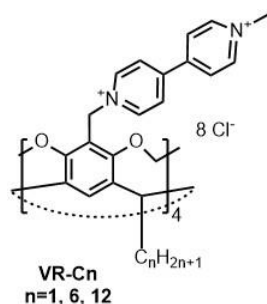


Рисунок 1. Структуры виологеновых каликс[4]резорцинов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050 (<https://rscf.ru/project/22-73-10050/>).

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

Кирилэ Т.Ю., Козина Н.Д.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,
г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
tatyana_pux@mail.ru

Получение новых функциональных полимерных материалов для использования их в медицинских приложениях является актуальной задачей современной науки о высокомолекулярных соединениях. Перспективным классом полимеров, используемых для адресной доставки визуализирующих агентов и гидрофобных лекарственных веществ, являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ).

В данной работе исследованы новые звездообразные стимул-чувствительные полимеры с различными центрами ветвления, а именно с каликс[8]аренами (К8А), функционализированными по верхнему и/или нижнему ободу, и гексаазамакrocиклофанами (АЦФ). В качестве лучей использовались поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) и поли-2-этил-2-оксазолин (ПэОЗ).

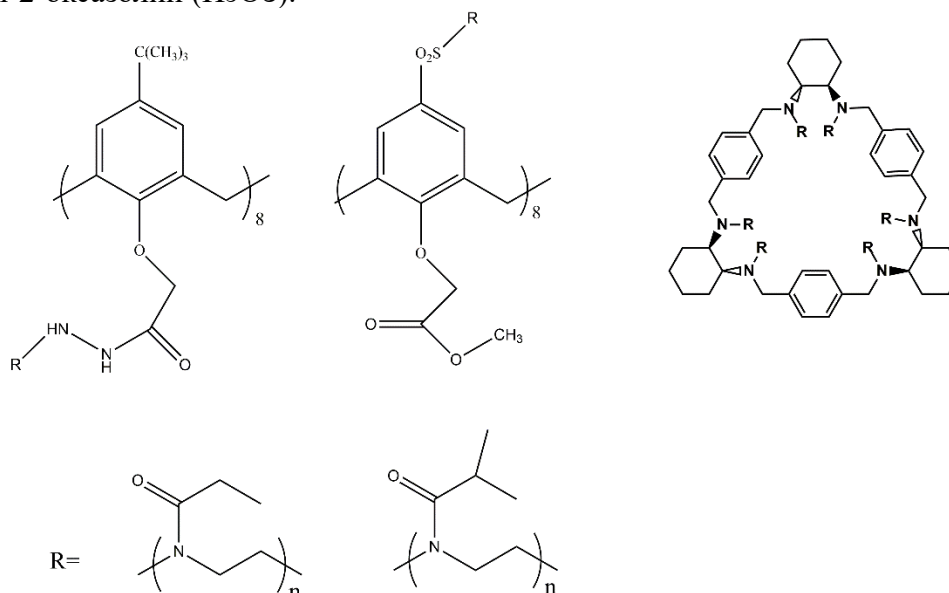


Рис. 1. Структурные формулы звездообразных ПаОЗ

Синтез 8-ми лучевых ПаОЗ с К8А ядром проводился по методу «прививка на» для образцов с функционализацией по верхнему ободу, и «прививка от» для образцов с функционализацией по нижнему ободу. Для этого использован мультицентровый инициатор с сульфохлоридными группами, введенными в верхний обод макроцикла и сложноэфирными группами, введенными в нижний обод. Образцы 16-ти лучевых ПаОЗ получали комбинацией обоих методов. Образцы 6-ти лучевых ПаОЗ с центром ветвления АЦФ получен методом «прививка на». Структуры всех полученных образцов подтверждены методом ЯМР-спектроскопии. Молекулярные характеристики получены методами гидродинамики и оптики. Процессы самоорганизации изучали в водных растворах при варьировании концентрации методами светорассеяния и турбидиметрии. Показано, что число лучей влияет на температуры фазового разделения T : при переходе от 8-ти лучевых ПаОЗ к 16-ти лучевым T увеличиваются, что можно объяснить повышением внутримолекулярной плотности макромолекул.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ С РЕЦЕПТОРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИММУНООПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Комова Н.С., Серебренникова К.В., Берлина А.Н., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б

*Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 33
E-mail: nad4883@yandex.ru*

Супрамолекулярные комплексы наночастиц металлов и биополимерных рецепторных молекул (в первую очередь – антител) при аналитическом использовании обеспечивают объединение специфического связывания целевых соединений-лигандов и высокочувствительного выявления меченных наночастицами комплексов лиганд-рецептор [1, 2]. Однако для достижения низких пределов обнаружения и быстрого получения результатов необходим выбор наночастиц и способов их комплексообразования с рецепторами, максимально сохраняющих свойства взаимодействующих компонентов в анализируемых пробах. В настоящей работе получены и охарактеризованы комплексы наночастиц и антител, специфически связывающих техногенные загрязнители окружающей среды – бисфенолы и фталаты.

Синтезированные плазмонные наночастицы золота в форме сфер и наночетов, а также их комплексы с антителами охарактеризованы методами абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Спектр поглощения нативных наносфер золота имел пик при 521 нм, после взаимодействия с антителами против диметилфталата сместившийся до 525 нм. Наночетовы золота и их конъюгат с антителами против бисфенола А характеризовались пиками поглощения при 556 нм и 561 нм, соответственно. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, средние диаметры наносфер и наночетов золота составили $29,6 \pm 1,6$ нм и $42,5 \pm 2,4$ нм, соответственно. Полученные межмолекулярные иммунокомплексы применяли в иммунохроматографической системе для одновременного определения бисфенола А и диметилфталата. Использование в качестве маркеров наночастиц золота разного цвета – красных наносфер и синих наночетов – позволило визуально контролировать результаты тестирования для каждого соединения. Оптимизация условий анализа, направленная на высокочувствительное выявление обоих аналитов, позволила достичь пределов обнаружения, равных 2,2 нг/мл для бисфенола А, и 0,7 нг/мл для диметилфталата, что существенно ниже нормативных требований к предельно допустимым уровням контаминации. Практическое применение разработанной системы показано для проб природной воды; степени выявления бисфенола А и диметилфталата варьировали в диапазонах 90,4–107,0% и 86,8–118,0%, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mosquera J., Zhao Y., Jang H.-J., Xie N., Xu C., Kotov N.A., Liz-Marzán L.M. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1902082.
2. Paramasivam G., Sanmugam A., Palem V.V., Sevanan M., Sairam A.B., Nachiappan N., Youn B.H., Lee J.S., Nallal M., Park K.H. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 254, 127904

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00293.

ДИЗАЙН НОВЫХ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПИРРОЛИДИНИЕВОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ И ФРАГМЕНТОМ ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кузнецов Д.М., Васильева Э.А., Бабкин Р.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.
e-mail: kuznetsov_denis91@mail.ru

Катионные ПАВ представляют значительный интерес в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицины благодаря своей поверхностной активности, антимикробным и солюбилизационным свойствам, способности встраиваться в липидный бислой, а также взаимодействовать с биополианионами, в частности, с ДНК [1]. Однако катионные ПАВ обладают высокой токсичностью, что ограничивает их применение. Чтобы снизить токсичность соединений и увеличить их биосовместимость и биоразлагаемость создаются новые ПАВ с природными фрагментами. Амфифильные соединения с природными фрагментами обладают высокой биологической активностью, безопасны для человека и окружающей среды и требуют низких концентраций для эффективного использования. С целью создания экологичных и менее токсичных ПАВ в данной работе синтезированы катионные амфифилы с пирролидиниевой головной группой и фрагментом α -липоевой кислоты (ЛПП- n , где $n = 10, 12, 14, 16$) по реакции α -липоевой кислоты с соответствующим 1-алкил-1-(2-гидроксиэтил)пирролидиний бромидом в присутствии катализаторов DCC, DMAP. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

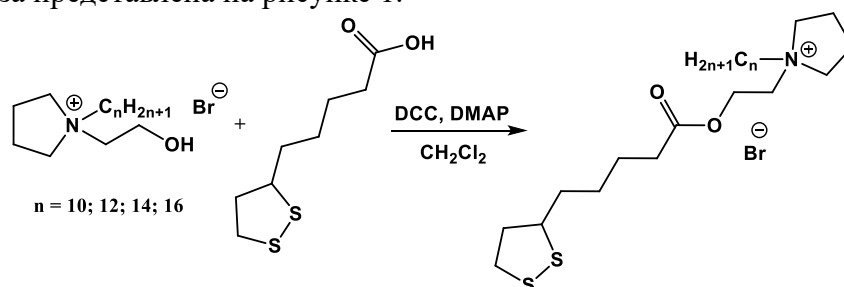


Рис. 1. Схема синтеза катионных ПАВ с пирролидиниевой головной группой и сложноэфирным фрагментом в липоильном заместителе

Структура полученных соединений охарактеризована методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, флуориметрия, спектрофотометрия) оценена агрегационная способность ПАВ и их функциональная активность. Установлена высокая поверхностная активность соединений, нетипичная морфология агрегатов, а также значительная солюбилизационная способность по отношению к гидрофобным субстратам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashapov, R.; et. all. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, *21* (18), 6961.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00301 <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>.

ФОРМИРОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ БИАМФИФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫЙ КАТИОН МОРФОЛИНИЯ И ДЕЗОКСИХОЛАТ-АНИОН

Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.
e-mail: kuznetsov_denis91@mail.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) играют важную роль во многих процессах, представляющих интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Одним из важных свойств ПАВ является образование коллоидных кластеров в растворах, известных как мицеллы, которые имеют особое значение в фармакологии благодаря их способности увеличивать растворимость труднорастворимых веществ в воде [1]. С другой стороны, разрабатываются многочисленные системы адресной доставки лекарственных веществ с целью минимизировать деградацию и потерю лекарственных веществ, предотвратить побочные эффекты, увеличить биодоступность и терапевтическое действие. Поэтому поиск новых амфифильных соединений, способных выступать в качестве строительных блоков для наноконтейнеров и удовлетворять биомедицинским требованиям, является актуальной областью исследований. В рамках представленной работы были получены биамфифильные поверхностно-активные вещества (БПАВ), которые имеют в составе амфифильный катион морфолиния и дезоксихолат-анион (Мор- n (ДХ), где $n = 6, 8, 10, 12$, рис. 1). БПАВ были испытаны в качестве наноконтейнеров для таких гидрофобных соединений как: Оранж ОТ, варфарин, амфотерицин Б и нимесулид.

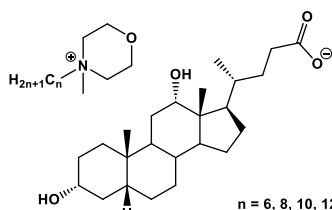


Рис. 1. Структура биамфифильных ПАВ

Спектрофотометрическим методом установлена значительная солюбилизационная способность биамфифилов по отношению к гидрофобным соединениям. Показано значительное увеличение солюбилизационной емкости мицелл при переходе от агрегатов индивидуального ПАВ дезоксихолата натрия к агрегатам биамфифильных ПАВ. Наиболее высокой солюбилизующей способностью по отношению ко всем субстратам обладал гомолог Мор-10(ДХ). Показано, что солюбилизационное действие БПАВ зависло не только от длины углеводородного радикала у катиона, но также от исследуемого субстрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gonçalves, R. A.; Holmberg, K.; Lindman, B. Cationic Surfactants: A Review. *J. Mol. Liq.*, 2023, 375, 121335.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01035, <https://rscf.ru/project/23-73-01035/>

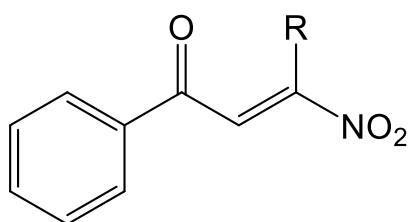
ПОЛЯРНОСТЬ И СТРОЕНИЕ В РАСТВОРЕ 1-ФЕНИЛ-3-НИТРО- И 3-БРОМ-3-НИТРОПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ

Кузнецова А.А.¹, Мокин Е.А.¹, Адюков И.С.², Пелипко В.В.², Макаренко С.В.²,
Верещагина Я.А.¹

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

² Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
kuznetsovaanastan@gmail.com

Функционализированные нитроалкены используются для синтеза многих классов органических соединений, представители которых проявляют различные виды биологической активности [1].



R = H **1**, Br **2**

Определены дипольные моменты 1-фенил-3-нитропроп-2-ен-1-она **1** и 1-фенил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она **2** в растворе бензола с помощью второго метода Дебая. Полярность соединений **1**, **2** высока и хорошо согласуется с известными данными для нитроэтеннов с полярными группами [2].

Для уточнения особенностей строения **1**, **2** проведены квантово-химические расчёты DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Для соединения **1** было найдено два энергетически предпочтительных конформера с *E*-ориентацией нитро- и бензоильной групп. Конформер **1a** с нулевой относительной энергией обладает практически плоским строением. Связи C=C и C=O в **1b** антиклинальны. В случае соединения **2** найдены два близких по энергии конформера. Бензоильная и бромидная группы имеют *Z*-ориентацию относительно кратной связи C=C в обоих конформерах. Связи C=C и C=O в **2a** имеют антиклинальную ориентацию, в **2b** – синклиналиную.

| Конформер | ΔE , кДж/моль | ΔG , кДж/моль | $\mu_{\text{теор}}$ | $\mu_{\text{выч}}$ | $\mu_{\text{эксп}}$ |
|-----------|--------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 1a | 0.0 | 0.0 | 5.45 | 3.13 | 4.39 |
| 1b | 4.8 | 7.3 | 5.21 | 3.42 | |
| 2a | 0.0 | 0.8 | 5.23 | 3.03 | 4.50 |
| 2b | 0.5 | 0.0 | 4.79 | 3.42 | |

Проведено сравнение теоретических, экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов. Наблюдается значительное отличие экспериментальных значений как от теоретических, так и от вычисленных. Вероятно, такая экзальтация возникает благодаря наличию электронных эффектов, обеспечиваемых цепью сопряжения и полярными группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adyukov I.S., Pelipko V.V., Baichurin R.I. et al. *Russ. J. Gen. Chem.* 2024, 94 (3), 497.
2. Vereshchagina Y.A., Chachkov D.V., Khanafieva R.R. et al. *Russ. J. Org. Chem.* 2015, 51, 1282.

ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕНЗИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА АГРЕГАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРУ КРАФТА

Кузнецова Д.А.¹, Кузнецов Д.М.¹, Валеева Ф.Г.¹, Захаров В.М.², Захарова Л.Я.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

²«Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, дом 68
e-mail: dashyna111@mail.ru

Катионные поверхностно-активные вещества привлекают значительное внимание исследователей, что связано с их уникальными амфифильными свойствами и адсорбционным поведением. Катионный заряд амфифильных соединений играет важную роль в биотехнологиях, определяя значительный потенциал катионных амфифильных агентов в качестве носителей лекарственных веществ, антимикробных агентов, модификаторов липосомальных систем, носителей генетического материала и др [1]. Поэтому поиск новых катионных ПАВ, обладающих полифункциональной активностью, является актуальной областью исследования. В данной работе была получена гомологическая серия катионных метилбензимидазолиевых ПАВ (МБИ-*n*, рис. 1). Выбор бензимидазолиевой головной группы обусловлен тем, что производные бензимидазола обладают широким спектром биологической активности. Серия МБИ-*n* получена по реакции метилбензимидазола с соответствующим алкилбромидом в ацетонитриле. Структура соединений охарактеризована методами ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

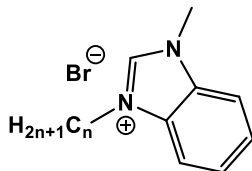


Рис. 1. Структурная формула МБИ-*n*, где *n* = 10, 12, 14, 16)

В связи с тем, что растворимость ионных ПАВ в значительной степени зависит от температуры, то исследование агрегационных характеристик МБИ-*n* начали с определения температуры Крафта (T_k , критическая температура мицеллообразования). Методом кондуктометрии показаны достаточно высокие значения T_k (17.5°C для МБИ-10, 30.5°C для МБИ-12, 38.5°C для МБИ-14 и 47°C для МБИ-16). При температуре выше T_k были определены пороги агрегации систем. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составила 15 мМ для МБИ-10, 4 мМ для МБИ-12, 1 мМ для МБИ-14 и 0.2 мМ для МБИ-16. Для снижения T_k высших гомологов (МБИ-14 и МБИ-16) в системы вносили добавку соли (NaCl) различной концентрации (10, 30, 50, 70 мМ). Добавление соли позволило добиться суммарного снижения T_k примерно на 8-9°C. Кроме того, добавление NaCl привело к снижению ККМ в системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashapov, R.; et. all. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21 (18), 6961.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00022.

СИНТЕЗ ХРОМОЦЕНА $^{54}\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ MIVOC

Кутявина У.А.^{1,2}, Андреев М.В.¹, Бурлаков В.В.¹, Бодров А.Ю.³, Аксенов Н.В.³

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

³Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна

141980, Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6.

ulyana.ku18@gmail.com

Получение высокозарядных пучков ионов из твердых веществ является актуальной задачей для современной науки. Они находят применение в таких сферах, как радиационная физика, физика твердого тела, нанотехнологии, а также в синтезе сверхтяжелых элементов (СТЭ).

Одной из основных методик получения пучков заряженных ионов для метода электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР) является MIVOC (Metal Ions from Volatile Compounds), основанная на испарении металлоорганических соединений, имеющих относительно высокое давление паров (10^{-3} Торр) при комнатной температуре [1].

Для обеспечения достаточного потока ионов требуется высокое и стабильное давление паров в ионизационной камере. при этом исходное соединение не должно содержать гетероатомы (N, O, S, P, Si, Hal). Таким образом, перспективно использовать высоколетучие металлоорганические соединения, например, хромоцен ($^{54}\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), для получения пучков ионов ^{54}Cr . В связи с увеличением интенсивности пучка ионов ^{54}Cr на Фабрике СТЭ в ЛЯР ОИЯИ требуется разработка методики регенерации веществ на всех стадиях изготовления и синтеза целевого продукта $^{54}\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Синтез хромоцена включал в себя следующие стадии:

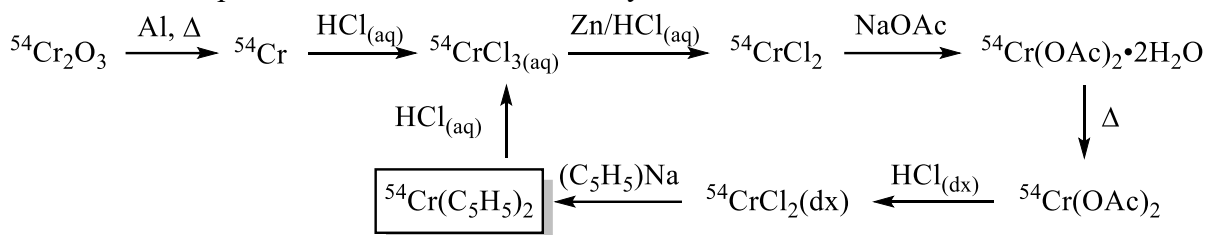


Схема 1. Синтез $^{54}\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

В ходе работы был синтезирован $^{54}\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, использовавшийся в эксперименте по слиянию ^{54}Cr и ^{238}U с образованием ранее неизвестного изотопа ^{288}Lv . Также разработана и успешно применена методика регенерации отходов изотопа ^{54}Cr , позволяющая существенно сократить расход по целевому изотопу ^{54}Cr .

ЛИТЕРАТУРА

1. Bogomolov S.L., Bondarchenko A.E., Efremov A.A. et al. *Phys. Part. Nuclei Lett.* 2015, 12, 824–830.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИОКР № 500-03019.

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБАМАТНЫХ ПАВ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В ПЕСТИЦИДНЫХ СОСТАВАХ

Кушназарова Р.А., Бекренев Д.Д., Васильева Э.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
ruwana1994@mail.ru*

Устойчивое и экологичное развитие сельского хозяйства предполагает не только наращивание объема производимых пестицидов, но и поиск путей повышения эффективности уже имеющихся агрохимических препаратов. Для лучшего осаждения, абсорбции и более высокой функциональной активности пестицидов в коммерческие составы добавляют вспомогательные вещества, называемые адъювантами. В этом качестве широко используются ПАВ и водорастворимые полимеры, которые не изменяют свойства раствора/дисперсии (например, pH) и позволяют сохранять активность пестицидов, при этом снижая расход в расчете на единицу площади и повышая экологичность технологических решений.

В настоящем исследовании в качестве добавок в пестицидные композиции было использовано гексадецильное пиперидиниевое ПАВ, функционализированное этилкарбаматным фрагментом (1-СВ(Еt)-Р-16), имеющее хорошую растворимость в воде, способное к мицеллообразованию при низких концентрациях, обладающее высоким антимикробным действием. В качестве дополнительного компонента использовали полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой (ПЭГ 1000 и ПЭГ 10 000), которые часто применяются в агрохимических составах. Были получены количественные данные, характеризующие поверхностные свойства систем, содержащих ПАВ и полимер: определены угол смачивания, площадь растекания, а также способность к удерживанию капли раствора на гидрофобной поверхности. Определена вязкость растворов при постоянном содержании ПАВ (0.1% вес.) и при варьировании концентрации ПЭГ (от 0 до 15% вес.). Спектрофотометрическим методом исследовано солубилизационное действие сформированных систем в отношении ряда пестицидов: в том числе фунгицидов (карбендазим и карбоксин) и инсектицидов (карбофуран и имидаклоприд). Выявлено, что добавление 0.1% вес. 1-СВ(Еt)-Р-16 в раствор пестицидов приводит к улучшению их растворимости в воде, при этом влияние ПАВ усиливается по мере роста гидрофобности тестируемых соединений. Влияние добавок ПЭГ незначительно, однако в системах ПАВ-ПЭГ проявляется синергетическое действие (Таблица 1).

Таблица 1. Увеличение растворимости пестицидов в различных средах по сравнению с водой (0.1% вес. 1-СВ(Еt)-Р-16, 5% вес. ПЭГ), 25°C

| Система | ПАВ | ПЭГ1000 | ПАВ + ПЭГ 1000 | ПЭГ10.000 | ПАВ + ПЭГ 10.000 |
|-------------|------|---------|----------------|-----------|------------------|
| Имидклоприд | 1.21 | 0.72 | 0.73 | 1.11 | 1.15 |
| Карбоксин | 1.18 | 1.35 | 1.76 | 1.29 | 1.75 |
| Карбофуран | 1.24 | 1.28 | 1.35 | 0.75 | 1.80 |
| Карбендазим | 1.45 | 0.80 | 2.40 | 0.81 | 2.53 |

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-10033.
<https://rscf.ru/project/23-73-10033/>

СИНТЕЗ ГЕЛЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Лаишевкина С.Г., Друян Л.М., Якобсон О.Д., Шабсельс Б.М., Шевченко Н.Н.

*Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт
высокомолекулярных соединений.
s.laishevkina@gmail.com*

Полимерные частицы в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Одной из широко исследуемых сфер их использования является фармакология, в которой полимерные частицы служат основой для разработок высокоэффективных систем доставки лекарств. Эти системы представляют собой сферические частицы, размеры которых варьируются от нескольких десятков нанометров до сотен микрометров, что позволяет им успешно интегрироваться в существующие методы лечения и обеспечивать целенаправленное воздействие на организм. Благодаря своей уникальной структуре и свойствам, полимерные частицы способны значительно улучшить фармакокинетику и фармакодинамику препаратов, обеспечивая не только повышение их биодоступности, но и снижение побочных эффектов.

В данной работе был разработан метод синтеза сшитых сферических частиц на основе полистиролсульфоната, которые способны набухать и сжиматься в зависимости от используемого растворителя. Частицы были синтезированы методом обратной эмульсионной полимеризацией, а их размер может варьироваться от 500 нм до 10 мкм (рисунок 1). Было показано, что данным методом формируются частицы с высоким содержанием сульфонатных групп, доступных к ионному обмену (не менее 2 мЭкв/г). При этом группы локализованы как в поверхностном слое, так и в объеме микросфер. Кроме того, синтезированные частицы обладают мезопористой структурой и согласно измерениям БЭТ, размер пор составляет 5-20 нм.

Вследствие высокой удельной поверхности и содержания наноразмерных пор, мягкой гелеподобной структуры и высокой ионнообменной емкости синтезированные частицы могут быть перспективными для загрузки в них лекарственных препаратов. В связи с этим для синтезированных частиц были исследованы их сорбционные свойства в отношении фуксина и метиленового синего как модельных катионных лекарственных препаратов. Значение сорбции для каждого составили более 3 ммоль/г. Рассчитанные параметры сорбции свидетельствуют о том, что адсорбция протекает по модели Фрейндлиха, т.е. происходит многослойная адсорбция молекул лекарственных веществ на мезопористой поверхности частиц, что позволяет увеличить загрузку лекарственных препаратов. Таким образом, данные результаты свидетельствуют о перспективности полученных полиэлектролитных микросфер для их дальнейшего изучения в качестве носителей ЛВ.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТЕПЕНЬ ВХОЖДЕНИЯ АТОМА БОРА В СИЛОКСАНОВУЮ ЦЕПЬ

Либанов В.В., Капустина А.А., Авилов А.И., Шапкин Н.П.

*Институт наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного
федерального университета, Владивосток, Россия
690922, Россия, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, корпус L
libanov.vv@dvfu.ru*

Метод механохимической активации нашел широкое применение в синтезе и модификации элементоорганических соединений, в том числе высокомолекулярных. В представленной работе впервые изучено влияние дозы механической активации на степень вхождения атома бора в силоксановую цепь.

Известно, что на процесс механохимического синтеза влияют различные условия, основными из которых являются параметры активации (время, частота вращения планетарного диска, число и размеры размольных шаров, соотношение массы обрабатываемого порошка к массе размольных шаров и т.д.). Характеристикой процесса активации, учитывающей основные параметры, служит доза активации (D), т.е. количество энергии, затраченной при производстве N моль продукта [1]. При этом доза механической энергии связана с удельной энергонапряженностью активатора (J) выражением [1]: $D = Jt$, где t – время активации.

Кинетику механохимического синтеза полиборфенилсилоксанов изучали на реакции взаимодействия полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) и борной кислоты. Синтезы проводили в планетарной мельнице «Pulverisette 6» с различными значениями дозы активации (варьировались такие параметры как время активации, частота вращения планетарного диска, соотношением масс мелющих тел к массе обрабатываемой смеси). Установлено, что максимальное вхождение атома бора в полимерную силсесквиоксановую цепь (88%) происходит при дозе активации 2.63 кДж/г, что соответствует 600 оборотам в минуту и времени активации 3 минуты. Такое же количество бора входит в полимерную цепь при кипячении ПФССО с борной кислотой в течение 6 часов в растворе ксилола.

Установлено, что уменьшение частоты вращения планетарного диска с одновременным увеличением времени активации не приводит к желаемым результатам, поскольку меняется режим измельчения с ударного на истирающий. Увеличение дозы механической активации свыше 4.38 кДж/г приводит к деструкции образующегося полиборфенилсилоксана и выведению бора из полимерной цепи. Это в полной мере согласуется с заключением П.Ю. Бутягина [2] о том, что образование продукта механохимического взаимодействия двух твердых веществ сопровождается его деструкцией. Процессы деструкции образующихся и исходных соединений при механоактивации были показаны нами ранее [например, 3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. *Физика твердого тела*, 2005, 47, 830-836.
2. Бутягин П.Ю. *Успехи химии*, 1994, 63, 1031-1043.
3. Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2022. 64, 116-123.
4. Libanov V., Kapustina A., Shapkin N., Puzyrkov Z., Dmitrinok P. *Polymer*. 2020, 194, 122367.

P,P'-БИДЕНТАТНЫЙ БИЦИКЛОАМИДОФОСФИТ, КАК ХИРАЛЬНЫЙ ИНДУКТОР В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ

Луканьков А.И.¹, Чучелкин И.В.¹, Рудь Е.С.¹

¹РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.
alukankov@mail.ru

В соответствии представленной схемой синтеза (схема 1) был получен хиральный *P,P'*-бидентатный бициклоамидофосфит **1**.

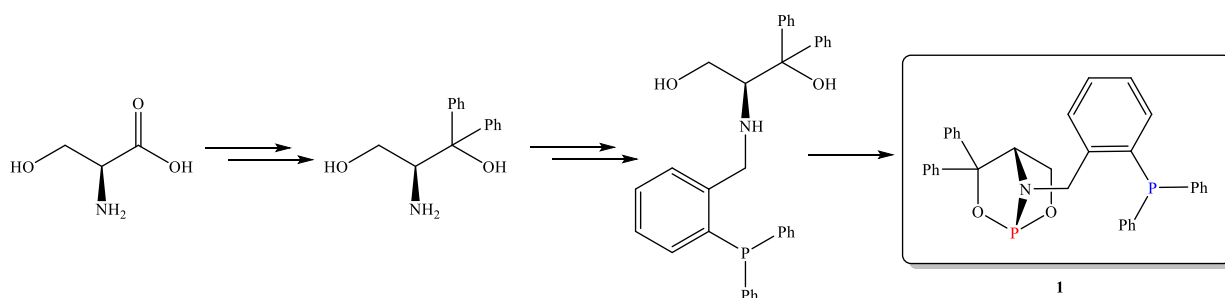


Схема 1. Синтез соединения **1**

Реакция соединения **1** с $[Pd(allyl)Cl_2]$ и $AgBF_4$ в присутствии воды приводит к образованию комплекса **2**. При этом происходит гидролиз двух координированных лигандов с образованием диалкилфосфитных производных и депротонирование одного из них. В свою очередь, аллильный лиганд протонируется с образованием молекулы пропена (схема 2).

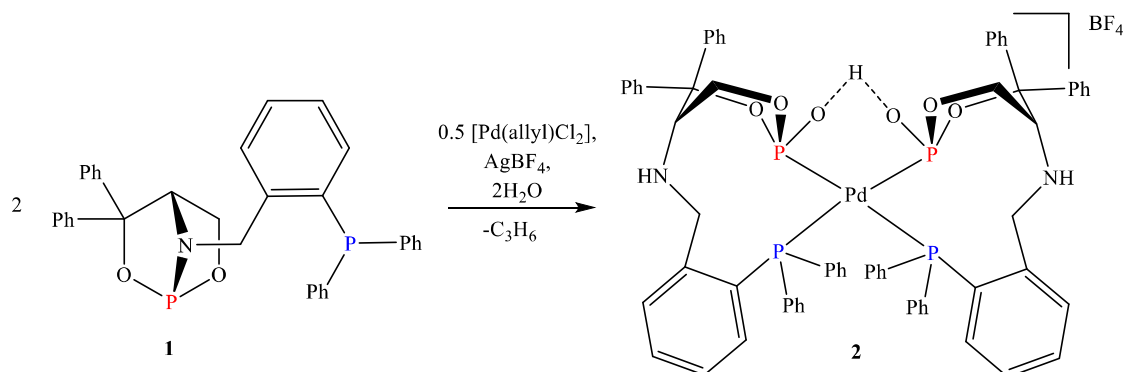
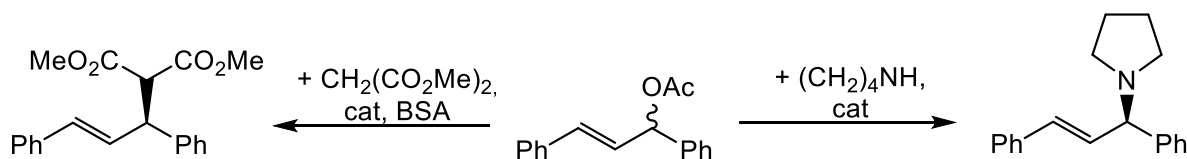


Схема 2. Комплексообразование лиганда **1**

Для каталитического тестирования бициклоамидофосфита **1** в роли хирального индуктора были привлечены модельные реакции Pd-катализируемого энантиоселективного аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 46% *ee*) и пирролидином (до 24% *ee*).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01172.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ О-Н...О И О-Н...N ТИПА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХИРАЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-А]ПИРИМИДИНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Маилян М.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Габитова Э.Р.^{1,2}, Нефедова А.А.², Овсянников А.С.², Литвинов И.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ "Казанский (Приволжский) федеральный университет",
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8
mailyan.2002@inbox.ru

Производные тиазоло[3,2-а]пиримидина представляют собой значимые гетероциклические соединения, обладающие многообещающей фармакологической активностью, включая противоопухолевые, антиоксидантные, противомикробные и противотуберкулезные свойства [1]. В связи с этим настоящая работа посвящена синтезу и исследованию супрамолекулярной организации в кристаллической фазе новых 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-а]пиримидина (Рис. 1).

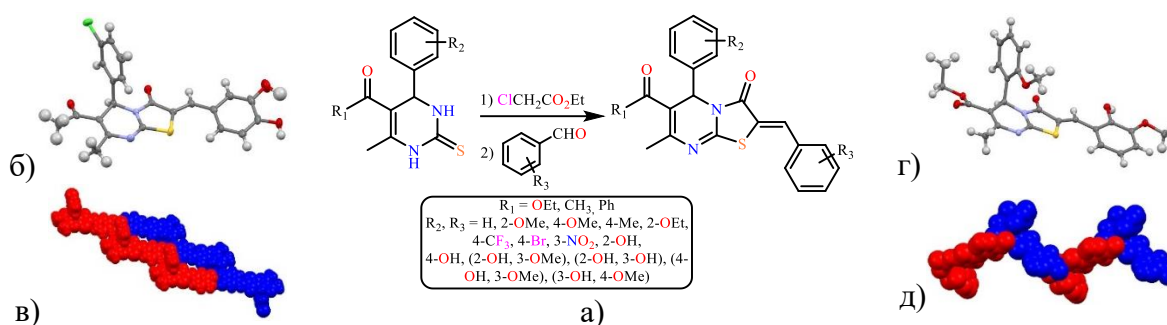


Рисунок 1. а) Схема синтеза 2-арилметилендифтиазоло[3,2-а]пиримидинов; б), г) Геометрия соединений в кристалле; в), д) Супрамолекулярная организация в кристаллической фазе соединений. Красным и синим цветом обозначены S- и R-изомеры соответственно

В ходе выполнения данной работы было установлено влияние структуры синтезированных производных и природы растворителя, использованного при кристаллизации, на супрамолекулярный мотив их организации в кристаллической фазе за счёт наличия ключевых структурообразующих водородных связей О-Н...N и О-Н...О типа [2,3].

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Shahat, M.; Salama, M. et al. *Mini-Rev. Med. Chem.* 2021, 21(1), 118-131.
2. Agarkov, A.S. et al. *Crystals*, 2022, 12(4), 494.
3. Agarkov, A.S. et al. *IJMS*, 2023, 24, 2084.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ АМИДОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Аббасов В.М., Мамедова Н.М.

*Институт Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства Науки и Образования, Азербайджан, Баку,
email: narmin.ec2020@gmail.com*

Ключевые слова: кислоты растительного происхождения, амид, ингибитор, консервационные жидкости

В настоящее время в Азербайджане проводятся широкие исследования в области создания и применения ингибиторов коррозии. В результате научных исследований установлено, что органические соединения, синтезированные на основе аминов, обладают высокими ингибирующими свойствами. Кроме того, данные типы соединений широко используются при приготовлении консервационных жидкостей.

Представленная работа посвящена синтезу амида на основе природной насыщенной кислоты, полученной в процессе гидролиза жиров [1] и моноэтаноламина и изучению его свойств.

Реакцию проводили при 230-240°C с моноэтаноламином (МЭА) и твердыми кислотами природного происхождения, полученными из животного жира в массовом соотношении 1:1, с выделением 1 моль воды [2]. В результате реакции был получен амид с высоким выходом. Изучены физико-химические свойства полученного амида.

Таблица 1. Физико-химические показатели амида

| Агрегатное состояние | Цвет | Молекулярная масса | Температура плавления, °C | Удельное сопротивление, $\rho, (\text{Om} \cdot \text{m})$ | Удельная электрическая проводимость, $\lambda, (\frac{\text{S}}{\text{sm}})$ |
|----------------------|------------------|--------------------|---------------------------|--|--|
| Твердое | Темно-коричневый | 810 | 40-45 | $4 \cdot 10^3$ | $2.5 \cdot 10^{-4}$ |

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в качестве добавок амидов, полученных на основе твердой кислоты животного происхождения, можно получить ингибиторы коррозии с более высокими показателями [3]. Полученный в результате синтеза амида предназначен для применения против атмосферной коррозии.

Выводы

- 1.Выход синтезированного амида составил 94%.
- 2 Изучены физико-химические свойства синтезированного нами амида.
- 3.Проведено испытание полученного амида против атмосферной коррозии стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедова Н.М., 2015, 245-249
2. Аббасов В.М., 2015, 245-249
3. Аббасов В.М., Мамедова Н.М., 2018, 17-23

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОНОСИТЕЛЕЙ, ВЫСТУПАЮЩИХ В РОЛИ ИСКУССТВЕННЫХ ЭСТЕРАЗ, ДЛЯ ГИДРОЛИЗА АЦЕТИЛХОЛИНА И ДОСТАВКИ АНТИДОТА

Мансурова Э.Э.^{1,2}, Чудинов Н.Ю.², Любина А.П.², Фазлеева Р.Р.², Низамеев И.Р.³, Кадиоров М.К.², Волошина А.Д.², Зиганшина А.Ю.², Антипин И.С.¹

¹ "Казанский (Приволжский) федеральный университет",
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, ул. Арбузова д. 8, г. Казань, Россия
³ КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, 420111, ул. Карла Маркса д.31, г. Казань, Россия
elinamans17012@gmail.com

В последние годы проводится все больше исследований по применению наноразмерных систем в различных сферах жизни, в том числе, в качестве платформы для доставки антидотов при отравлении фосфорорганическими соединениями (ФОС) [1]. Необходимость в создании системы доставки антидота связана с существованием ряда проблем при проведении терапии со свободным антидотом (атропином), это: токсичность антидота, его низкая биодоступность, и необходимости его своевременного введения.

В данной работе представлены функционализированные наносистемы, которые могут выполнять роль не только доставщика атропина, но действовать по типу эстераз, расщепляя нейромедиатор ацетилхолин, концентрация которого при отравлении ФОС повышается до токсичных уровней (Рисунок 1). В качестве основы для доставщика использовали каликс[4]резорцины с карбоксилатными, гистидиновыми и гистаминовыми группами, а фенолбороновую кислоту – для получения рН-чувствительного ядра. В ходе расщепления ацетилхолина образуется уксусная кислота, которая гидролизует боронатные связи, что приводит к выпуску антидота. Исследование показало, что увеличение количества гистаминовых групп на носителе улучшает как способность связывать антидот, так и эффективность расщепления ацетилхолина.

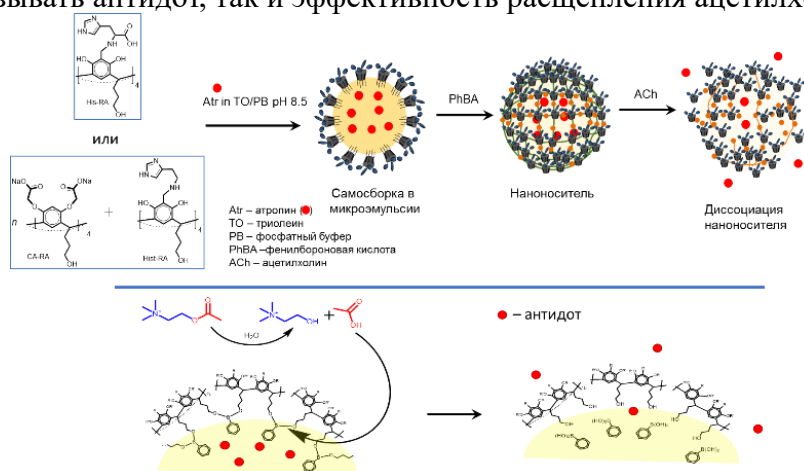


Рис. 1. Схема получения наносистем и схематичное представление гидролиза ацетилхолина и выхода антидота из наносистемы

ЛИТЕРАТУРА

1. Manek E., Petroianu G.A. *J. Appl. Toxicol.*, 2020, 41, 20-32.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00381.

САМООРГАНИЗАЦИЯ НОВЫХ МОНОКАТИОННЫХ МОРФОЛИНИЕВЫХ ПАВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБАМАТНЫЙ ФРАГМЕНТ

Маркелов А.К., Васильева Л.А., Кузнецов Д.М., Гайнанова Г.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
aleksandr_markelov_00@bk.ru

Несмотря на значительный прогресс в фундаментальных исследованиях и успешное применение амфифильных соединений в промышленности, потребность в синтезе новых катионных ПАВ остаётся высокой. Это обусловлено возрастающими требованиями к снижению токсичности, повышению биоразлагаемости, появлению свойств, чувствительных к внешним стимулам, а также сокращению расхода реагентов. В настоящей работе описаны новые биоразлагаемые монокатионные морфолиниевые ПАВ с карбаматным фрагментом, 4-(2-(алкилкарбамоилокси)этил)-4-метилморфолиний бромиды ($C_nMB-carb$, где $n = 8, 10, 12, 14, 16$) (Схема 1).

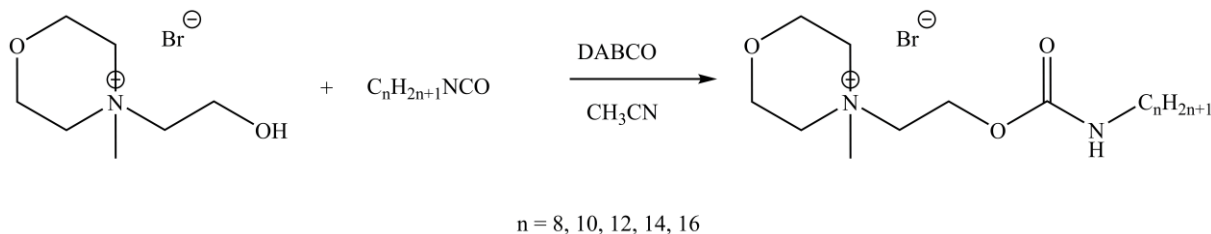


Схема 1. Синтез 4-(2-(алкилкарбамоилокси)этил)-4-метилморфолиний бромидов

Самоорганизация новых амфифильных соединений в воде изучена методами тензиометрии, кондуктометрии, флуориметрии и спектрофотометрии. Установлено, что введение карбаматного фрагмента снижает значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) новой гомологической серии (3 мМ, 0.9 мМ и 0.3 мМ для $C_{12}MB-carb$, $C_{14}MB-carb$ и $C_{16}MB-carb$ соответственно) примерно в 3-4 раза по сравнению с бромидом алкилметилморфолиния (9.6 мМ, 4 мМ и 1 мМ для $C_{12}MB$, $C_{14}MB$ и $C_{16}MB$ соответственно). Температурные зависимости удельной электропроводности растворов ПАВ позволили рассчитать термодинамические параметры процесса мицеллообразования и сделать предположения о движущей силе самосборки в водном растворе. Следует отметить, что данные по ККМ, полученные методами кондуктометрии и тензиометрии, демонстрируют хорошую согласованность. Методом спектрофотометрии установлено двукратное увеличение солубилизирующей способности $C_{16}MB-carb$ (0.036 моль_{ООТ}/моль_{ПАВ}) по сравнению с нефункционализированными морфолиниевыми ПАВ с такой же длиной алкильного радикала (0.019 моль_{ООТ}/моль_{ПАВ}).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20084, <https://rscf.ru/project/24-23-20084/>.

ОЦЕНКА ГЕНОТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕЛОГО ФОСФОРА

Миндубаев А.З.^а, Бабынин Э.В.^б

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия

E-mail: mindubaev-az@yandex.ru

^бТатарский НИИХП ФИЦ КазНЦ РАН,
г. Казань, Россия

Оценка генотоксичности белого фосфора при помощи SOS-lux теста показала, что он проявляет мутагенные свойства (рис. 1) [1]. Диаграмма на рисунке демонстрирует, что P₄ в концентрации 62.5 мкг/мл является слабым мутагеном, по сравнению с пероксидом водорода. При более высоких концентрациях токсические свойства P₄ преобладают над мутагенными.

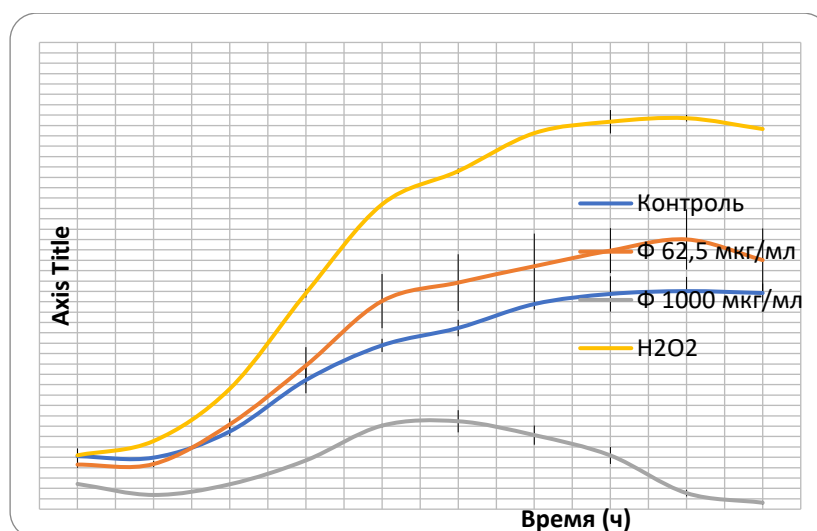


Рис.1. Сравнение влияния белого фосфора на SOS-индукцию с перекисью водорода и негативным контролем (среда без мутагена)

Важной задачей являлось исследование генотоксичности P₄ для клеток эукариот. Для этого использовали тест-систему с корешками репчатого лука *Allium cepa* (*Allium* тест). Установлено, что P₄ существенно снижает митотическую активность тканей по сравнению с контролем и, следовательно, обладает митотоксической активностью. Анализ соотношений фаз митоза показал увеличение доли клеток на стадии профазы с соответствующим уменьшением процентного отношения других стадий. Это может быть связано с блокировкой деления клеток в конце стадии профазы.

Данные результаты получены нами впервые в мире, в более ранних работах генотоксичность у белого фосфора обнаружена не была.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2019, 9(1), 81-94. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-81-94

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ННС ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ С БИС(ФЕНОЛЯТНЫМ) РЕДОКС-AКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ

Михайлов И.К.¹, Гафуров З.Н.¹, Морозов В.И.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

E-mail: tiimhailovilya@gmail.com

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

Комплексы переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами отличаются уникальными электронными характеристиками, которые способствуют созданию прочных связей металл-углерод [1]. Подобные лиганды могут играть гораздо более заметную роль в элементарных этапах активации связи в каталитическом цикле, облегчая химический процесс. В этом свете комплексы на основе так называемых «редокс-активных» лигандов открывают интересные перспективы для открытия новых каталитических реакций. Такие комплексы на основе металлов подгруппы никеля проявили свою эффективность при использовании в качестве катализаторов для ряда химических реакций, среди которых кросс-сочетание, циклоизомеризация, полимеризация и гидросилилирование [2].

В данной работе представлены ННС пинцерные комплексы никеля и платины с бис(фенолятным) редокс-активным лигандом, свойства которых были изучены циклической вольтамперометрией, УФ и ЭПР-спектроскопией, описаны продукты окисления комплексов и рассмотрена каталитическая активность комплекса платины в процессе гидросилилирования алкенов.

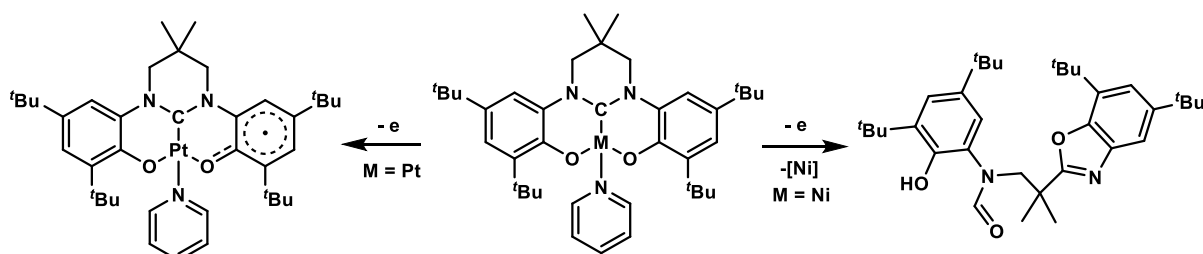


Рисунок 1. Схема окисления ННС пинцерных комплексов никеля и платины с бис(фенолятным) редокс-активным лигандом

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhailov I.K., Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Morozov V.I., Zueva E.M., Sakhapov I.F., Trifonov A.A., Yakhvarov D.G. et al., *Catalysts*, 2023, 13, 1291.
2. Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Kagileva A.A., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Yakhvarov D.G. *Molecules*, 2021, 26, 4063.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01215.

МЕДЬ(II) – КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЕНОЛАЦЕТАТОВ

Монин Ф.К.^{1,2}, Будников А.С.¹, Крылов И.Б.¹, Терентьев А.О.¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 47.

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
fedor.k.monin@gmail.com

Одним из основных направлений в современном органическом синтезе является развитие методов окислительной функционализации. Подобные методы позволяют вводить целевые функциональные группы в одну стадию, что приводит к увеличению атомной эффективности и уменьшению количества отходов.

Среди реакций окислительного сочетания, реакции С–С сочетания достаточно широко исследованы, в то время как реакции С–Р сочетания, открывающие путь к синтезу многих биологически активных и природных соединений, до сих пор остаются мало изученными [1]. Среди фосфорорганических соединений β -кетофосфонаты имеют особое значение, так как широко применяются в синтезе α,β -непредельных карбонильных соединений [2], гетероциклов, хиральных β -амино- и β -гидроксифосфоновых кислот [3], а также используются в качестве комплексонов переходных металлов.

За последние несколько лет начали активно развиваться радикальные реакции окислительного фосфорилирования непредельных соединений (алкены, алкины, винилазиды) с помощью Н-фосфонатов и фосфиноксидов [4]. Данные методы позволили избавиться от необходимости поддержания жестких условий проведения синтезов и использования труднодоступных реагентов.

В настоящей работе предложен новый метод синтеза β -кетофосфонатов, основанный на окислительном фосфорилировании енолацетатов в присутствии каталитических количеств пентагидрата сульфата меди (II). Ключевой стадией синтеза является подтвержденная экспериментально генерация Р-радикала, который далее реагирует с енолацетатом по двойной связи.

Преимущество метода заключается в мягких условиях проведения реакции, а также в доступности исходных енолацетатов, которые могут быть получены из соответствующих кетонов. Разработанный подход позволяет получать целевые β -кетофосфонаты из енолацетатов содержащих заместители в терминальном положении кратной связи, а также легко масштабируется до граммовых количеств без потери эффективности реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hore S., Singh R. P. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2022, 20(3), 498-537.
2. Wadsworth W. S., Emmons W. D. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, 83(7), 1733-1738.
3. Chavez M. A., Vargas S., Suarez A., Alvarez E., Pizzano A. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(14-15), 2775-2794.
4. Liu J., Xiao H. Z., Fu Q., Yu D. G. *Chemical Synthesis*, 2021, 1(1), 9.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00310.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(II) НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ P,N-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Насибуллин И.О.¹, Мусина Э.И.¹, Карасик А.А.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ
РАН, Россия
420029, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
i.nasibullin@iopc.ru

В последние годы комплексы марганца(II) привлекают все больше внимания как перспективные материалы для применения в различных отраслях науки и техники. Такой интерес в первую очередь обусловлен превосходными фотофизическими свойствами комплексов Mn(II). В зависимости от координационного окружения иона марганца, кристаллической структуры и типа лиганда, получаемые комплексы Mn(II) способны проявлять эмиссию в широком диапазоне видимого спектра [1]. Одним из наиболее распространенных типов используемых лигандов являются моно- и бис-фосфиноксиды. Они образуют люминесцентные комплексы с Mn(II) проявляющие ценные фотофизические свойства, включая превосходную фотолюминесценцию, трибюлюминесценцию и термохромизм. Также многие комплексы Mn(II) обладают высокими квантовыми выходами и долгим временем затухания эмиссии, что делает возможным их использование при создании OLED-устройств [2], девайсов для хранения информации и создания систем безопасности [3].

В рамках данной работы, в качестве лигандов для связывания иона Mn(II) были использованы уникальные по своему строению макроциклические аминотилфосфорильные соединения, содержащие в своем составе 4 эндоциклические фосфорильные группы, структура макроциклов представлена на рисунке 1. Для полученных комплексов были изучены фотофизические свойства, кроме того, структура комплексов была изучена методом электронного парамагнитного резонанса.

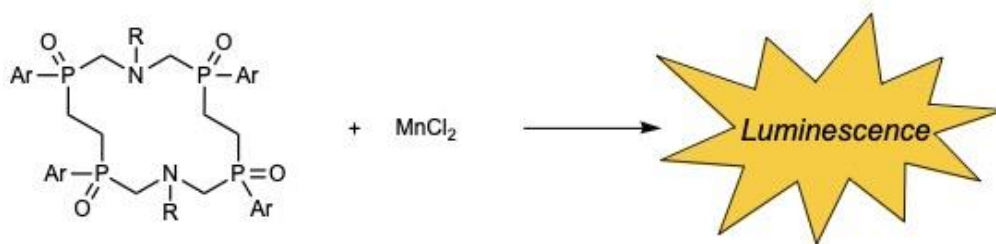


Рисунок 1. Схематичное изображение синтеза комплексных соединений Mn(II) с оксидами P,N-макроциклических лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Qin Y., She P., Huang X., Huang W., Zhao Q. *Coordination Chem. Rev.*, 2020, 416, 213331.
2. Qin Y., Tao P., Gao L., She P., Liu S., Li X., Li F., Wang H., Zhao Q., Miao Y.Q., Huang W. *Adv. Optical Mater.*, 2019, 7, 1801160.
3. She P., Ma Y., Qin Y., Xie M., Li F., Liu S., Huang W., Zhao Q. *Matter*, 2019, 1, 1644–1655.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00147.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА ВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ С РНК

Разуваева Ю.С.¹, Федорова Е.А.¹, Кашапов Р.Р.¹, Зиганшина А.Ю.¹, Сапунова А.С.¹,
Захарова Л.Я.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
razuvayeva.yuliya@iopc.ru*

Супрамолекулярная самосборка амфифилов и полиэлектролитов является перспективным подходом для создания функциональных коллоидных систем. Нековалентные взаимодействия между компонентами приводят к образованию уникальных и сложных структур, которые обладают улучшенными характеристиками по сравнению с отдельными ПАВ и полимером. РНК является природным отрицательно заряженным полимером и может служить строительным блоком для создания разнообразных надмолекулярных структур. Использование нуклеиновых кислот при создании лекарственных наноконтейнеров открывает новые перспективы для совмещения химиотерапии с РНК-терапией. Катионные амфифилы являются отличными векторами РНК, поэтому в данной работе нами были исследованы смешанные композиции на основе виологеновых каликс[4]резорцинов с алкильными заместителями различной длины на нижнем ободе (VR, рис. 1) и натриевой соли дрожжевой РНК.

Набором физико-химическим методов была исследована агрегация в смешанных растворах VR–РНК. Показано, что размер и свойства образующихся частиц определяются длиной алкильных заместителей в структуре макроцикла и зависят от соотношения VR–РНК в смешанной системе. Полученные наночастицы способны повышать растворимость в воде гидрофобного субстрата (кверцетина), что позволяет повысить его биосовместимость. При избытке РНК относительно VR образуются отрицательно заряженные наночастицы, которые способны связывать гидрофильный противоопухолевый препарат гидрохлорид доксорубина. Хотя сами частицы VR–РНК не токсичны, связывание ими доксорубина приводило к повышению его цитотоксической активности по отношению как к опухолевым, так и к нормальным клеткам. Эти свойства позволяют предположить, что агрегаты VR–РНК потенциально применимы в качестве систем целевой доставки лекарств.

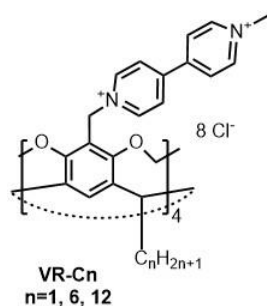


Рисунок 1. Структуры виологеновых каликс[4]резорцинов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050 (<https://rscf.ru/project/22-73-10050/>).

ВЛИЯНИЕ ПРОТОВОИОНА НА СПОСОБНОСТЬ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ ПАВ ВСТРАИВАТЬСЯ В ЛИПИДНЫЙ БИСЛОЙ

Романова Э.А.^{1,2}, Васильева Л.А.¹, Гайнанова Г.А.^{1,2}, Бахтияров Д.И.², Галкина И.В.², Захарова Л.Я.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань ул. Кремлевская, д. 29/1

elaromanova@bk.ru

В настоящей работе исследовано влияние бромидного (ITuBr-n) и бензофуроксанового (ITuVf-n) противоионов катионных изотиуруниевых ПАВ (Рис. 1) на способность амфифилов встраиваться в липидный бислой и формировать модифицированные везикулярные наноконтейнеры. Соединения с изотиуруниевым фрагментом представляют большой интерес, поскольку обладают антибактериальной, каталитической и противотуберкулезной активностями. Известно, что включение амфифильных молекул влияет на физико-химические характеристики липосом, однако данных о влиянии природы противоиона ПАВ практически нет.

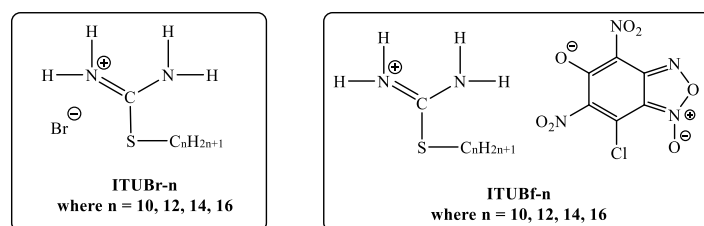


Рисунок 1. Структурные формулы изотиуруниевых ПАВ

С помощью метода турбидиметрии установлено, что гексадецильный гомолог изотиуруниевых ПАВ стабилизирует липидный бислой липосом на основе 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфохолина, поскольку температура фазового перехода возрастает. Для ITuBr-10 и ITuVf-10 наблюдается обратная тенденция и происходит дестабилизация бислоя. На следующем этапе были сформированы липосомы на основе соевого фосфатидилхолина и холестерина, модифицированные представителями двух гомологических серий ПАВ при разных мольных соотношениях ПАВ/липид (1/50, 1/35, 1/20). Липосомы были визуализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что липосомы, модифицированные ITuBr-n и ITuVf-n, обладают низкими значениями индекса полидисперсности (0.091-0.212 и 0.077-0.158 соответственно) и узким распределением размера частиц (гидродинамического диаметра) по интенсивности и числу частиц (126-151 нм и 109-129 нм соответственно). Дзета-потенциал липосом, модифицированных ITuBr-n при всех соотношениях ПАВ/липид, выше, чем для липосом, модифицированных ITuVf-n.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00301, <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КАТАЛИЗЕ

Сеньчукова А.А.¹, Фетин П.А.¹, Лезов А.А.¹, Перевязко И.Ю.,¹ Фетина В.И.¹, Зорин И.М.¹.

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.
a.senchukova@spbu.ru*

Проблема загрязнения природы побочными продуктами органического синтеза, а также проблема утилизации отработанных токсичных веществ является все более и более актуальной для современного общества. Одним из перспективных экологических направлений развития синтетической химии является проведение реакции в водной среде в присутствии молекул ПАВ (так называемый мицеллярный катализ). Эта работа направлена на оценку потенциала полимерных ПАВ для мицеллярно-каталитических целей.

В ходе данной работы были проведены синтез и изучение мицеллярно-каталитических и молекулярно-массовых свойств гребнеобразных полиэлектролитов и их сополимеров на основе сложных эфиров акриловой кислоты. Получены гидродинамические характеристики и исследована каталитическая активность гомополимера поли 11-акрилоилоксиундецилтриэтиламмония бромида (pAUTEA-Br). Свободно-радикальной сополимеризацией получены водорастворимые сополимеры AUTEA-Br с различным содержанием гидрофобных звеньев стирола (pAUTEA-S), а также более гидрофильных звеньев метоксиполиэтиленгликоля метакрилата (pAUTEA-MPEG) и гидроксиэтилметакрилата (pAUTEA-HEMA).

Показано, что при введении гидрофобных звеньев стирола в гребнеобразную структуру происходит снижение сольubilизационной емкости таких полимерных ПАВ. Однако, это практически не влияет на ускоряющий эффект этих соединений в условиях модельной реакции щелочного гидролиза субстрата пара-нитрофенилацетата. Введение гидрофильного незаряженного мономерного звена в гребнеобразный полиэлектролит приводит также к резкому падению сольubilизационной емкости. Однако при этом эффективная константа гидролиза имеет максимальное значение для сополимера с 10% гидрофильных незаряженных звеньев. Ускорение реакции выше, чем в случае гомополимера pAUTEA-Br и резко уменьшается при возрастании мольной доли звена MPEG более 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С РЕГИСТРАЦИЕЙ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Серебренникова К.В., Комова Н.С., Лопатин С.А., Варламов В.П., Жердев А.В.,
Дзантиев Б.Б.

*Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 33
ksenijasereb@mail.ru*

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) привлекает большое внимание в качестве аналитического инструмента для выявления различных соединений в крайне низких концентрациях [1]. Высокая чувствительность и селективность, а также возможность структурной характеристики молекул обуславливают практическую значимость метода. Наноструктуры благородных металлов успешно используются в качестве субстратов для прямой детекции целевых аналитов. Однако традиционные для спектроскопии ГКР субстраты на основе наноструктурированных частиц или пластин серебра и золота не отвечают требованиям, предъявляемым к быстрым методам анализа на месте. Напротив, применение биополимеров, например, хитозана, в качестве матриц для включения наноструктур позволяет получать биосовместимые и гибкие ГКР субстраты [2].

В данной работе синтезированы наночастицы различной морфологии: золотые наносферы, нанозвезды, наноцветы, наностержни, а также золото-серебряные наноструктуры «ядро-оболочка». Полученные наночастицы охарактеризованы методами абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Оценка плазмонных свойств наноструктур показала, что наибольший коэффициент усиления (3×10^6) обеспечивали наностержни, покрытые серебряной оболочкой. Супрамолекулярные комплексы наноструктур с хитозаном получали сорбцией на поверхности его пленок или высушиванием смешанного раствора наночастиц с хитозаном. Для получения стабильных пленок с равномерным распределением наноструктур оптимизированы молекулярная масса и концентрация полимера, а также соотношение наноструктур и хитозана. Сравнение гибких субстратов показало, что наибольшую воспроизводимость сигнала ГКР обеспечивал второй способ включения наноструктур со следующим составом раствора: 1,5% низкомолекулярного хитозана (50-190 кДа) и $[Au^0] = 5,6$ мМ. Данный ГКР-субстрат апробирован для прямой детекции высокотоксичного фосфорорганического инсектицида паратион-метила (ПТМ). ГКР спектры ПТМ имеют пики при 855 см^{-1} , 1111 см^{-1} и 1344 см^{-1} , характерные для колебаний связей С–Н, Р–О и С–N, соответственно. Их регистрация с помощью предложенного ГКР-субстрата позволяет определять ПТМ в концентрациях до 1 мкг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kang Y., Kim H.J., Lee S.H., Noh H. *Biosensors*, 2022, 12(5), 266.
2. Liu C., Xu D., Dong X., Huang Q. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 128, 90-101.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-10207.

АМИНИРОВАНИЕ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В (ФОТО)ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Стрекалова С.О.¹, Кононов А.И.¹, Злыгостев А.Д.^{1,2}, Хворова М.А.^{1,2}, Будникова Ю.Г.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

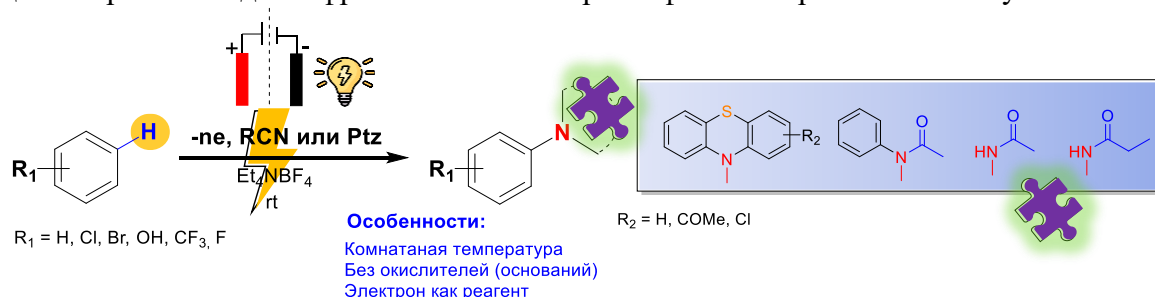
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

strekalova@iopc.ru

Поиск эффективных методов аминирования ароматических соединений остается востребованной и актуальной задачей в современной органической химии, поскольку соединения с азотсодержащими фрагментами широко применяются в качестве фармпрепаратов, агрохимикатов, лигандов и т.д. [1]. Одним из востребованных способов получения азотсодержащих веществ является метод прямой C-N функционализации в условиях электросинтеза и/или фотоэлектросинтеза. Электрохимическое C-N/N-H сочетание позволяет получать целевые продукты аминирования без использования стехиометрических количеств окислителей или оснований, при этом не требуется предфункционализация ароматического субстрата. Ранее нашей группой был разработан эффективный метод получения N-ариламидов в мягких электрохимических условиях [2-3]. В данной работе рассматриваются подходы к введению феноптиазоновых, N-ариал-, ацет- и пропиоамидных фрагментов в электро- и фотоэлектрохимических условиях.



Предлагаемый в работе метод позволяет получать продукты с ацетамидными, пропиоамидными и феноптиазиновыми фрагментами с выходами до 86%. Комплексом физико-химических методов (ЦВА, ЭПР) были установлены ключевые интермедиаты реакции, предложен предполагаемый механизм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X. *Nat. Catal.*, 2019, 2, 98-102.
2. Strekalova S., Kononov A., Morozov V., Babaeva O., Gavrilova E., Budnikova Y. *Adv. Synth. Catal.*, 2023, 365(19), 3375-3381.
3. Kononov A.I., Strekalova S.O., Morozov V.I., Boyko K.V., Timashev V.I., Medvedev M.G., Babaeva O.B., Kobeleva E.V., Ivshin K.A., Babaev V.M., Budnikova Y.N. *Org. Chem. Front.*, 2024, *in press*. <https://doi.org/10.1039/D4QO01296H>

Работа выполнена за счет гранта РНФ и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20125.

СИНТЕЗ ПИРЕНИЛФЕНИЛФОСФИНА И P,N-ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ахмадгалеев К.Д., Куренков А.В., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН
igorstrelnik@mail.ru

Циклические аминотилфосфины являются полифункциональными лигандами, на основе которых возможно получение металлокомплексов с переходными металлами подгруппы меди(I), обладающих люминесцентным откликом на внешние факторы. Ранее нами был получен широкий набор комплексов меди(I) и золота(I), и показано, что фотофизические параметры этих комплексов зависят как от заместителей при атомах фосфора, так и от заместителей при атомах азота [1-2]. В тоже время, остается вопрос влияния сильных хромофорных групп на люминесцентные свойства получаемых комплексов. С целью введения сильного хромофора в качестве заместителя в аминотилфосфиновом остове в рамках данной работы был разработан метод синтеза пиренилфенилфосфина. Данный метод включает в себя 3 стадии: фосфорилирование по реакции Арбузова 1,4-дйодбензола с получением 4-йодфенилфосфоната **1**, взаимодействие фосфоната **1** с пиренилборной кислотой по реакции Судзуки с получением фосфоната **2**, и восстановление фосфоната **2** литийалюминий гидридом с выделением целевого фосфина **3** (Схема 1).

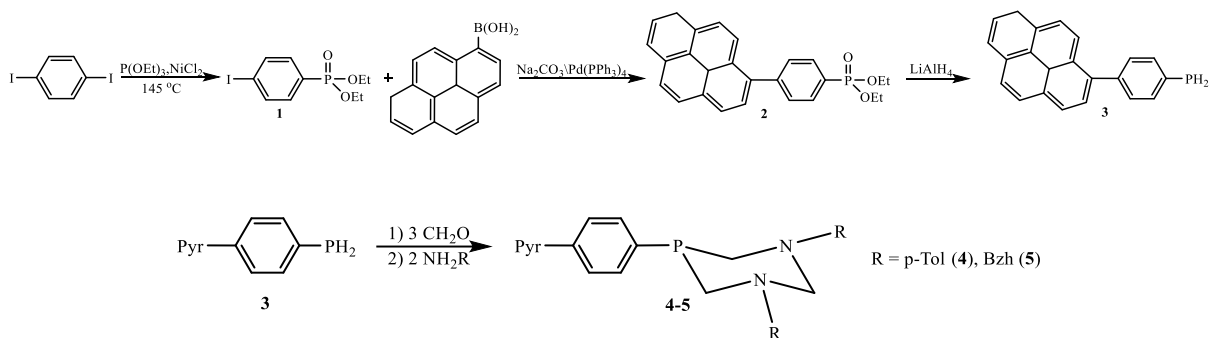


Схема 1

Взаимодействие фосфина **3** с параформальдегидом и первичными аминами приводило к образованию 1,3-диаза-5-фосфациклогексанов с хорошими выходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karasik A.A., Musina E.I., Strelnik I.D., Dayanova I.R., Elistratova J.G., Mustafina A.R., Sinyashin O.G. *Pure Appl. Chem.*, 2019, *91*, 839–849.
2. Strelnik I.D., Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Gerasimova T.P., Akhmadgaleev K.D., Dayanova I.R., Karasik A.A. *Mendeleev commun*, 2024, *34*, 457–471.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-13-00147.

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ И КИТАЙСКОЙ АКАДЕМИЙ НАУК В ПРИМЕНЕНИИ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сухоручкина И.Н.

*Всероссийский институт научной и технической информации
Российской академии наук, Москва, Россия
125190, Россия, г. Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20, insukhoruchkina@mail.ru*

Сотрудничество НИИ и учреждений Российской академии наук и Китайской академии наук (КАН) в НИОКР с применением физических методов исследования динамических процессов элементоорганических соединений развивается на основе законодательства и международных договоров РФ, рекомендаций РАН, указов Президента РФ, Соглашения между правительствами РФ и КНР о научно-техническом сотрудничестве от 18.12.1992, ежегодных саммитов БРИКС с 2009 г., XVI саммит – 22–24 октября 2024 г. в Казани в год председательства России в БРИКС, Дорожной карты сотрудничества между РАН и КАН от 19.07.2019, деятельности Международного альянса стратегических проектов академий наук БРИКС с 2016 г., Дорожной карты российско-китайского научно-технического сотрудничества на 2020–2025 гг., проведены тысячи мероприятий в рамках Годов научно-технического сотрудничества РФ и КНР. Используются лазеры мощностью 100-200 ПВт для совместных НИОКР, создания новых состояний веществ, источников рентгеновского и гамма-излучения и применения в материаловедении и медицине. На Российско-китайском семинаре по органической и супрамолекулярной химии в Казани 27–29 августа 2018 г. обсуждалось сотрудничество Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Института неорганической химии СО РАН, Центра фотохимии РАН, Института металлоорганических соединений РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН с Национальным фондом естественных наук Китая, университетами и НИИ КАН. 14.11.2019 Институт прикладной физики РАН и Шанхайский институт оптики и точной механики КАН участвовали в Китайско-российском семинаре по пентаваттным лазерам в Шанхае. КНР участвует в мегасайенс-проекте NISA в рамках нацпроектов «Наука» и «Наука и университеты» в РФ. С 2016 г. в Объединенном институте ядерных исследований работает коллайдер для исследования образования протонов и нейтронов после Большого взрыва во Вселенной при сотрудничестве РФ, КНР, ЮАР и еще 20 стран. 26.08.2020 ОИЯИ и Министерство науки и технологий КНР участвуют в строительстве и эксплуатации сверхпроводящих колец NISA. С 2017 г. Институт лазерной физики СО РАН и Институт физики и математики КАН ведут НИОКР спектроскопии и квантовой метрологии. В применении лазеров в НИОКР сотрудничают Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН и Институт оптики, точной механики и физики КАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН и Институт оптики, точной механики и физики КАН. С 2020 г. Российско-китайский НИЦ материалов и технологий для охраны окружающей среды СО РАН реализует проекты создания волоконного лазера, симбиотических пробиотиков, окрашивания редкоземельных сульфидов и борьбы с коррозией судов, с Федеральным исследовательским центром угля и углекислоты СО РАН сотрудничает с НИИ КАН в китайско-российском технопарке в г. Чанчунь. С 2020 г. Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН и Научно-технический университет в г. Хэфэй разрабатывают технологии неразрушающего контроля микроструктур. Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН сотрудничает в разработке датчиков с Чжэцзянским технологическим университетом, Университетом Нинбо и Нанкинским университетом авиации и космонавтики. 14-17 августа 2023 г. Синьцзянский институт физики и химии КАН и Сколковский технологический институт провели Китайско-российский международный симпозиум по кристаллографии материалов в г. Урумчи (КНР).

ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

Фаткуллина Д.И., Юлдашев Р.И., Куряшов Д.А.

"Казанский национальный исследовательский технологический университет"

В современном мире проблема загрязнения водоёмов нефтью и нефтепродуктами становится всё более актуальной. Аварийные разливы нефти приводят к серьёзным экологическим последствиям, поэтому разработка эффективных методов их ликвидации является важной задачей. Одним из них является использование диспергентов, которые разделяют нефтяное пятно на капли, ускоряя его биоразложение [1].

Основную роль в диспергировании нефти играют поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, что приводит к разделению нефти и её эмульгированию. Молекулы ПАВ располагаются на межфазной границе таким образом, что полярные группы поверхностно-активного вещества обращаются к воде, а алкильные радикалы – в сторону нефти. Образовавшийся слой ПАВ также стабилизирует эмульсию в виде мелких капель, предотвращая её дальнейшее слипание [2]. Сформированная частица - мицелла выглядит следующим образом (Рис.1):

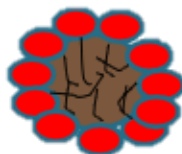


Рисунок 1 - Структура мицеллы

Стабильность эмульсии может быть охарактеризована свойствами межфазных слоёв, а именно модулями вязкости (G^I) и упругости (G^{II}), которые определяются с помощью исследования межфазной реологии. Высокие значения модулей свидетельствуют о более прочном и стабильном адсорбционном слое, а следовательно, большей устойчивости нефтяной эмульсии. Кроме того, у диспергирующей композиции, состоящей из смеси ПАВ, значения модулей G^I и G^{II} выше, чем у её компонентов по отдельности [3]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что молекулы самоорганизуются на поверхности «нефть-вода» таким образом, что дополняют действие друг друга.

Таким образом, эффективность диспергента в равной степени определяется двумя факторами: его способностью разделять пленки нефти и поддерживать капли эмульсии во взвешенном состоянии. Это позволяет сравнивать не только диспергирующие свойства различных диспергентов, но и в будущем оценивать их способность стабилизировать эмульсию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adofu, Y. et al *Heliyon*, 2022, 8, e10153;
2. IPIECA, IOGP Диспергенты: поверхностное применение: практические рекомендации для персонала, отвечающего за управление и ликвидацию чрезвычайных ситуаций. - Лондон, Великобритания: Oil Spill Response Limited. – 2015.
3. Алтынбаева И.Р., Фаткуллина Д.И., Башкирцева Н.Ю., Куряшов Д.А., Мингазов Р.Р., Юлдашев Р.И. Исследование реологических свойств диспергирующей композиции для ликвидации аварийных разливов нефти Жить в XXI веке – 2023 : Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Красноярск: Изд- во Научно-инновационный центр, 2023 – 796 с.

ПОЛИДИАЦЕТИЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СУЛЬФОНАТНЫМИ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНАМИ

Султанова Э.Д.^а, Федосеева А.А.^а, Бурилов В.А.^а, Антипин И.С.^а

^а Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, Россия
420008, Республика Татарстан, г. Казань, Кремлевская ул, д. 18 к. 1.
e-mail: AngeAFedoseeva@kpfu.ru

Колориметрические сенсоры остаются актуальными для качественного / количественного обнаружения субстратов невооруженным глазом, что значительно экономит время и ресурсы. Одним из таких уникальных по своим свойствам полимеров являются системы на основе 10,12-пентакозадииневой кислоты (ПДК). Ультрафиолетовая обработка ПДК приводит к образованию синих полимеров, которые демонстрируют изменение цвета на красный под воздействием различных внешних раздражителей (рН-среды, температура) и при отклике на субстрат. Это позволяет использовать данный полимер в качестве активного материала в различных приложениях, таких как хемосенсоры, биосенсоры, ионные датчики, датчики температуры и молекулярные переключатели. Модифицируя поверхность полидиациетилена можно получать сенсоры, отвечающие определенно заданным параметрам, например, обнаружение тяжелых металлов, аминокислот, поверхностно-активных веществ и др.

В нашей группе были получены полимеры на основе пентакозадииневой кислоты и сульфонатных тиакаликс[4]аренов в конформации *1,3-альтернат* (Схема). Далее подобраны оптимальные условия получения коллоидно-стабильных систем (время облучения, соотношения мономеров). Изучены сенсорные способности модифицированных полидиациетиленов по отношению к тяжелым металлам.

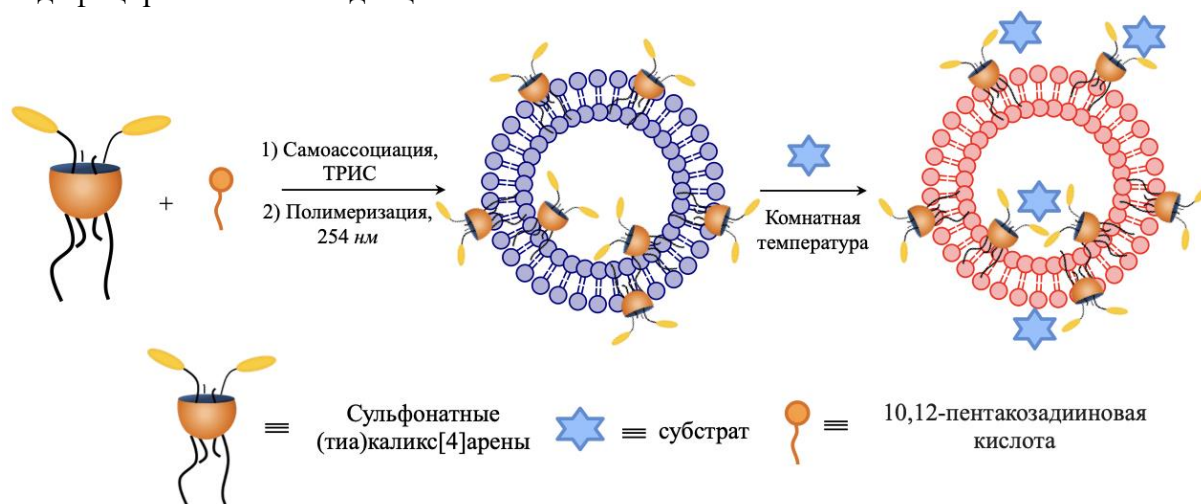


Схема. Схематическое изображение получения модифицированных полидиациетиленов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01140.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОРМИАТА НАТРИЯ В СИНТЕЗЕ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ

Хазипова О.В., Савостьянов А.П.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, 346428, e-mail: hazipov@bk.ru

Гидридные комплексы переходных металлов играют важную роль в металлоорганической химии. В последние годы развитию химии гидридных комплексов никеля уделяется больше внимание, особенно в области гомогенного катализа [1]. Они часто рассматриваются, как эффективные катализаторы в процессах изомеризации, полимеризации и восстановлении алкенов, восстановлении диоксида углерода, а также в реакциях C-H функционализации органических молекул. Традиционные методы синтеза гидридных комплексов никеля очень часто основаны на реакции лигандного обмена путем взаимодействия галогенсодержащих комплексов Ni(II) с такими источниками гидрид иона, как MBH_4 , MR_3BH или LiAlH_4 .

В докладе будет рассмотрен новый эффективный и простой метод синтеза гидридных комплексов никеля с N-гетероциклическими карбенами, основанный на использовании в качестве источника гидрид-иона доступного и экологически безопасного формиата натрия.

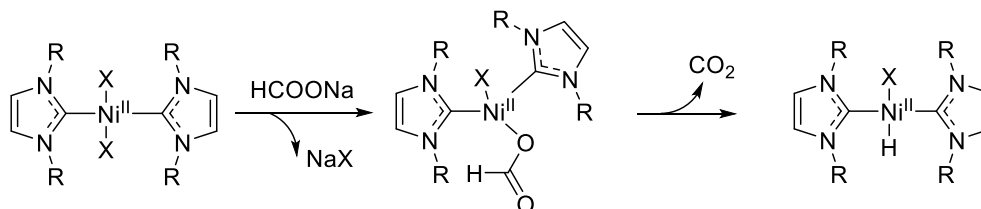
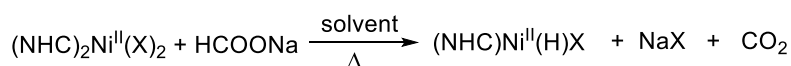


Рис. 1. Метод синтеза гидридных комплексов никеля с N-гетероциклическими карбенами

ЛИТЕРАТУРА

1. Eberhardt N.A., Guan H. Chem. Rev., 2016, 116, 8373-8426.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ДИПОЛЬНЫМИ МОМЕНТАМИ И КОНСТАНТАМИ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ РЯДА ЭХ₃

Халитов Ф.Г.¹, Гимадиев Р.Ш.¹, Якимов Н.Д.¹, Халитов К.Ф.²

1 Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

2 Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

Метод ЯКР позволяет получить информацию о градиенте электрического поля электронов на ядре. Неоднозначность при интерпретации величин констант квадрупольного взаимодействия (ККВ) при межмолекулярных взаимодействиях в кристаллическом состоянии вещества, приводящих к изменению геометрического и электронного строения соединений, требует поиска путей отдельного рассмотрения влияния различных факторов [1]. Ранее, в рамках использованного в работе метода, установлены взаимосвязи между характеристиками молекул изученного ряда ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I): потенциалами ионизации, валентными углами, дипольными моментами в основном и возбужденном состояниях, оценены интенсивности в ИК - спектрах [2, 3, 4]. В рамках обсуждаемой модели были рассчитаны величины радиусов R_Э элементов Э в соединениях ЭХ₃ [5]. На основе экспериментальных данных получены количественные соотношения между величинами ККВ и относительными потенциалами ионизации J для рядов соединений тетраэдрического строения ЭХ₃ (Э = N, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, J, Ph, H, Me). Показано, что между этими величинами для соединений с тригонально-пирамидальным строением, близким к C_{3v}-симметрии, наблюдается экспоненциальная зависимость. При этом для молекул со значительным параметром асимметрии η наблюдаются отклонения от этой кривой. Показана зависимость величин ККВ от строения, симметрии и координации молекул в кристалле. Установлена взаимосвязь величин ККВ с дипольными моментами. Рассчитаны вклады составляющих электрических полей валентных электронов e^2Qq_e и зарядов атомов кристаллической решетки $e^2Qq_{кр}$ в суммарную ККВ. Для молекул рядов ЭХ₃ (Э = As, Sb; X = F, Cl, Br, I) между дипольными моментами ионов Э³⁻ и ЯКР частотами $\nu(\text{Э})$, $\nu(\text{X})$ наблюдаются линейные зависимости. Установлены зависимости значений ЯКР частот $\nu(\text{Э})$ атомов (⁷⁵As, ¹²¹Sb) и $\nu(\text{X})$ атомов (³⁵Cl, ⁷⁹Br, ¹²⁵I) от величин дипольных моментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халитов К.Ф., Халитов Ф.Г. Известия вузов. Физика. 2024, Т. 67, № 4 С. 91-100. DOI: 10.17223/00213411/67/4/10
2. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Russ. J. Gen. Chem. 2016, Vol. 86, No. 10, p. 2288. DOI:10.1134/S1070363216100078
3. Халитов К.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2017. № 9 -10. С.138.
4. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2018. Т. 20, № 1- 2, С. 122
5. Khalitov K.F., Khalitov F.G. Russ. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. № 11. P. 2425. DOI: 10.1134/S0036024422110115.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАНАДИЯ (V) С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

Халитова А.И., Сарсембекова А.Ж., Абуляисова Л.К., Касымова М.С.,
Килыбай М.А.

*Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
100024, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28,
khalfiya2212@inbox.ru*

Ацетилацетон (НАА) широко используется как экстракционный реагент. Были получены экстракционные характеристики комплексных соединений многих металлов с НАА, в том числе ванадия [1]. Но поведение комплексов ванадия (V) с НАА в однофазных системах в литературе не описано. Поэтому изучение взаимодействия ванадия (V) с НАА в водно-органических средах представляет значительный интерес.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие ванадия (V) и НАА в различных водно-органических средах. В качестве растворителей, смешивающихся с водой, использовали различные по природе этанол, ацетон, диоксан, диметилформамид, диметилсульфоксид. Установлено, что окрашенное соединение образуется только в водно-этанольном растворе. Комплекс ванадия (V) с НАА красно-оранжевого цвета имеет максимум поглощения в спектре при $\lambda = 445 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1380$). Как показали исследования, взаимодействие ванадия (V) с НАА сопровождается изменением оптической плотности исследуемых растворов во времени, что позволяет осуществлять фотометрический контроль за ходом реакции. Скорость реакции характеризовали величиной тангенса угла наклона кривых в координатах оптическая плотность – время ($A - \tau$) [2].

Нами была исследована зависимость скорости реакции от различных факторов: содержания растворителя, концентраций реагирующих веществ (ванадия (V) и НАА), кислотности раствора.

Методом графического дифференцирования определены порядки реакции по ванадию (V) и НАА. Определение порядка реакции по ванадию проводили путем обработки кинетических кривых в координатах оптическая плотность – время, полученных для различных начальных концентраций ванадия (V) и постоянных концентраций остальных компонентов. На основании анализа зависимостей скорости реакции от концентрации ванадия и величины pH, а также порядков реакции предложен механизм протекания последней.

При исследовании влияния концентрации ванадия (V) на скорость реакции комплексообразования была обнаружена прямолинейная зависимость между скоростью реакции и концентрацией V(V). Это обстоятельство делает возможной разработку кинетического метода определения ванадия (V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. - М.: Наука, 1986. – 200 с.
2. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИФТОРБИФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕЛЕНА

Хрусталева А.А.¹, Лоцман К.А.¹, Рожков А.В.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9
khrustaleva999@gmail.com

Неклассические нековалентные взаимодействия, такие как σ - и π -дырочные взаимодействия, – активно исследуемая область супрамолекулярной химии. В частности, активно изучается халькогенная связь. Полифторбифенильные производные селена являются перспективными бифункциональными донорами нековалентных взаимодействий за счёт наличия σ - и π -дырок.

Реакцией селенида натрия с пентафторбифенилами с различными заместителями (R = H, CH₃) в среде ДМФА при нагревании в инертной атмосфере получены соответствующие полифторбифенильные производные селена с выходами до 70% (рисунок 1а):

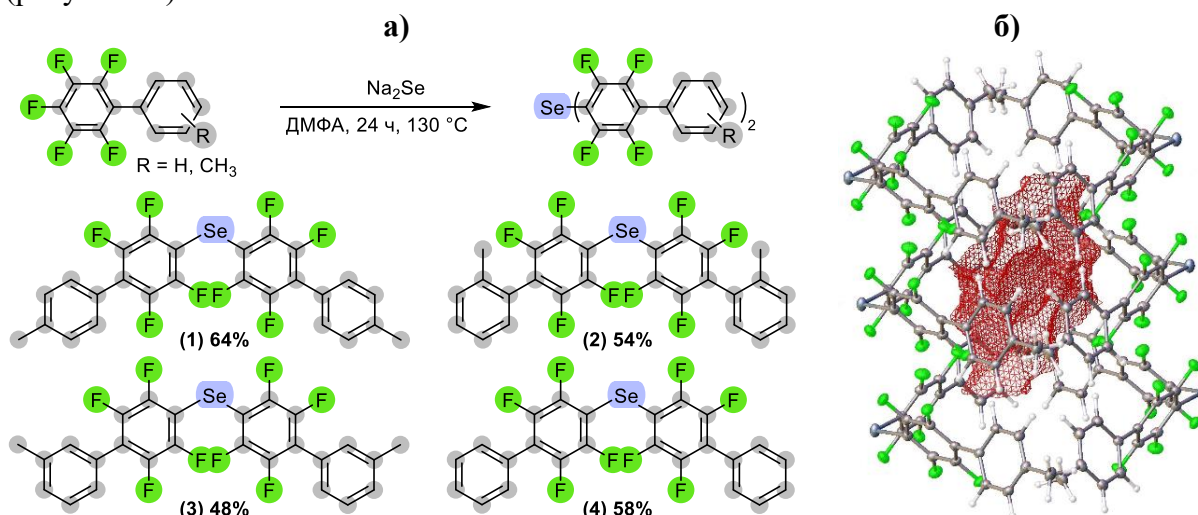


Рисунок 1. а - метод получения полифторбифенильных производных селена. б - фрагмент кристаллической упаковки соединения (1) с визуализацией полостей

Строение полученных соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Было найдено, что кристаллическая структура соединения (1) содержит полости объёмом 246 Å³ (рисунок 1б).

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА С БАТОФЕНАНТРОЛИНОМ

Черкашин А.С.¹, Артеев И.С.^{1,2}, Биляченко А.Н.², Хрусталёв В.Н.³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
treiflet@yandex.ru

Каркасные металлоорганосилсесквиоксаны (КМОС) — крупное семейство координационных соединений, обладающих большим разнообразием молекулярных архитектур и свойств. Наиболее изучены фенилобрамленные КМОС, для которых детально исследованы реакции комплексообразования с различными лигандами, в частности, бипиридинового типа. В то же время реакции комплексообразования метилзамещённых КМОС остаются значительно менее изученными [1].

В представленной работе впервые изучено комплексообразование метилКМОС с батофенантролином (bphen).

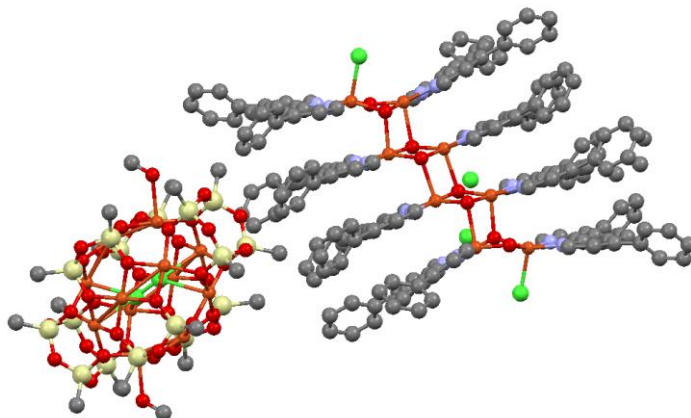


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 1

Молекулярная архитектура полученного комплекса **1** — ионный комплекс с перераспределением ионов меди между лигандами различной природы. Батофенантролиновые лиганды образуют внешнесферный полядерный катион необычного состава $\text{Cu}_8(\text{bphen})_8$. В свою очередь, анионной компонентой комплекса является $\text{Si}_{16}\text{Cu}_{12}$ -содержащий каркас уникального структурного типа «батискаф», включающий циклические и ациклические силсесквиоксановые лиганды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(7), 4093-4103.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00250.

P,N-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНЫ КАК ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Шаталова Н.И.¹, Сайфутдинова М.Н.¹, Наумова А.А.¹, Гусева Е.В.¹, Гаврилова Е.Л.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

Каликсрезорцины, функционализированные группами, содержащими гетероатомы, представляют собой интересные лигандные системы для создания металлокомплексов. В рамках ранее проведенных работ [1,2] в реакциях комплексообразования с соединениями Rh(II) и Rh(III) исследованы полидентатные лиганды с различным характером координационных центров - каликсрезорцины (**1-3**) в конформации конус. Выделенные комплексные соединения Rh(II) и Rh(III) (**4-9**) были изучены с помощью методов ИК-, УФ-, ЯМР ³¹P-, ¹H-спектроскопии. Учитывая конформацию лиганда, данные физико-химических исследований, элементного анализа наиболее вероятным строением координационного узла для соединений (**4-9**) нам представляются структуры, представленные на схеме 1.

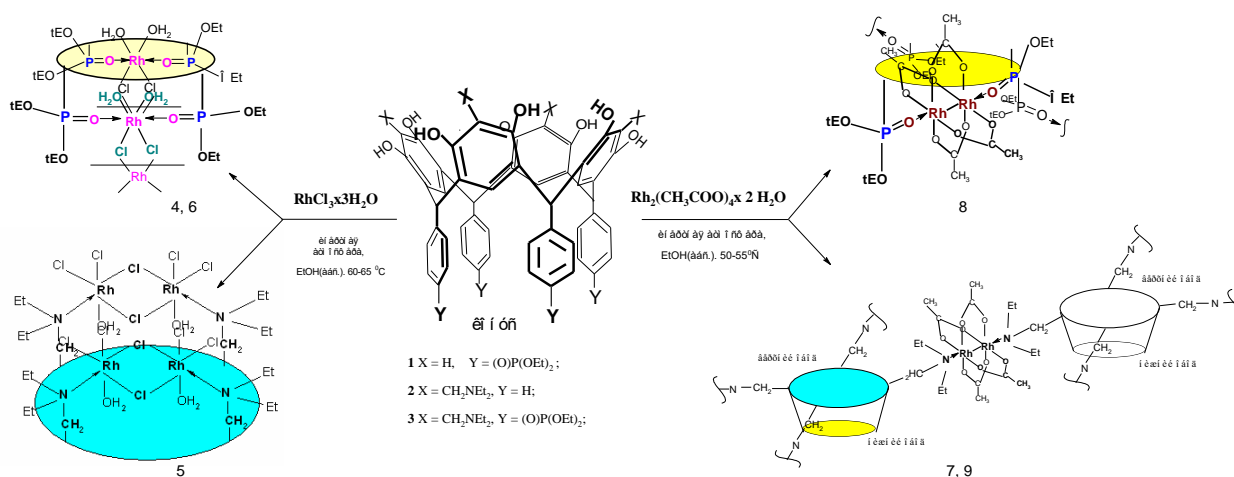


Схема 1 - Строение координационного узла при комплексообразовании

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева Е.В., Наумова А.А., Морозов В.И., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Гаврилова Е.Л., Половняк В.К., // *ЖОХ*, 2008, 12, 1963-1971.
2. Гусева Е.В., Морозов В.И., Каримова Д.Т., Наумова А.А., Гаврилова Е.Л., Половняк В.К., Красильникова Е.А. // *ЖОХ*, 2010, 1, 51-63.

АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА (I) С N-БЕНЗГИДРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ

Шибеецкая Е.М.^{1,2}, Даянова И.Р.¹, Стрельник И.Д.¹, Мусина Э.И.¹, Грачёва Е.В.³,
Карасик А.А.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008 Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, дом 18.

³Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504
Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.
milaha8383@gmail.com

Возможность комплексов золота (I) проявлять богатые фотофизические свойства и реализовывать внутри- или межмолекулярные ауофильные взаимодействия, способные реагировать на внешние воздействия, лежат в основе создания «stimuli-responsive» материалов [1,2]. Ранее нами были получены алкинильные комплексы золота (I) с N-арилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, которые способны образовывать с молекулами растворителя комплексы по типу «гость-хозяин», меняя геометрию комплекса и его фотофизические свойства [3].

В данной работе представлены алкинильные комплексы золота (I) с N-бензгидрилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. Полученные комплексы проявляют эмиссию в зеленой области спектра. Обнаружено, что комплексы золота (I) с N-бензгидрилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами не способны образовывать комплексы по типу «гость-хозяин».

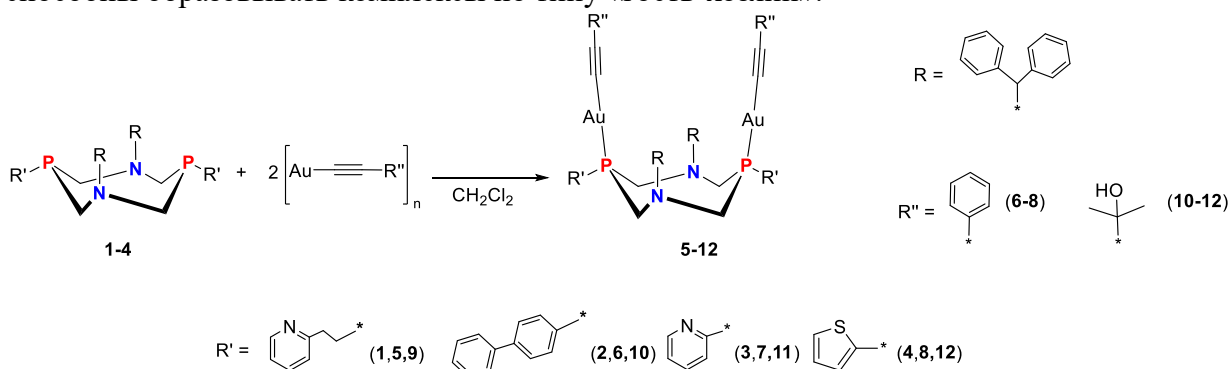


Схема 1. Синтез комплексов золота (I) **5-12**

ЛИТЕРАТУРА

1. Strel'nik I.D., Gurzhiy V. V, Sizov V. V, Musina E.I., Karasik A.A., Tunik S.P., Grachova E. V. *CrystEngComm.*, **2016**, 18,7629–7635.
2. Shamsutdinova N.A., Strel'nik I.D., Musina E.I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Babaev V.M., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Mustafina A.R., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *New Journal of Chemistry*, **2016**, 40, 9853–9861.
3. Strel'nik I.D., Sizov V.V., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Kolesnikov I.E., Musina E.I., Karasik A.A., Grachova E.V. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 244–253

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00147.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Шуляк В.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
ChVA-98@ya.ru

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) являются продуктом внедрения интеркалята в графитовую матрицу. Ступенчатый механизм внедрения интеркалята позволяет контролировать состав ИСГ и прерывать синтез на необходимом этапе, что расширяет круг свойств конечного материала [1-2]. Для управления процессом был применён метод потенциометрического синтеза, предполагающий измерение потенциала графита в процессе интеркалирования.

В данной работе исследован процесс образования нитрата графита – соединения внедрения азотной кислоты в графитовую матрицу. Для этого были использованы квазиоднокристалл графита и азотной кислоты с различными концентрациями. Полученные хронопотенциограммы представлены на Рисунке 1, конечный фазовый состав подтверждён методом рентгенофазового анализа.

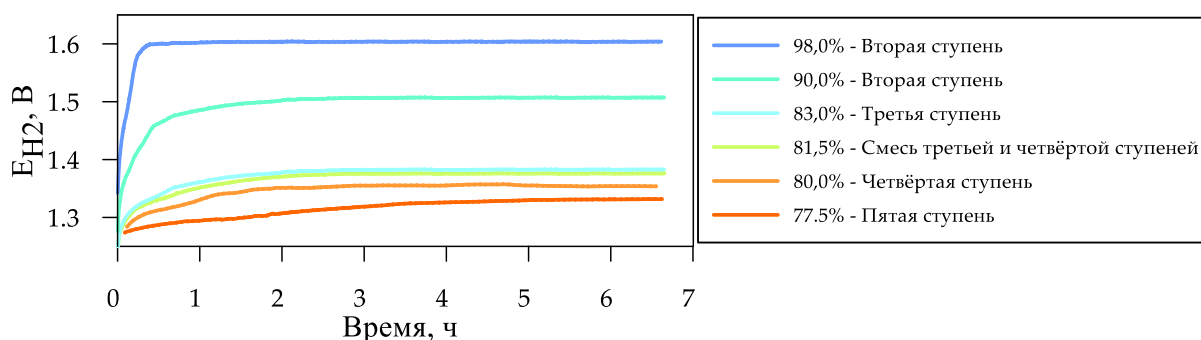


Рисунок 1 – Хронопотенциограммы синтеза ИСГ с различными концентрациями азотной кислоты

Фиксируется, что при снижении концентрации кислоты повышается номер образованного соединения, что связано со снижением окислительного потенциала самого раствора. В диапазоне концентраций 98-90% устойчиво образуется вторая ступень, чистые третья и четвертая ступени образованы при 83 и 80% соответственно, промежуточная концентрация в 81,5% образовала соединение переходного состава. Четвертая и пятая ступени получены при 80 и 77,5%, соответственно. Дальнейшее снижение концентрации не приводило к образованию ИСГ. Характер зависимости потенциала от времени для низших концентраций выражает переходные процессы образования ИСГ и изменения его состава, так же форма всех зависимостей позволяет оценить кинетику процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1202-1204.
2. Shulyak V.A., Morozov N.S., Ivanov A.V., Gracheva A.V., Chebotarev S.N., Avdeev V.V. *Nanomater*, 2024, 14, 540

ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ МАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИЯ

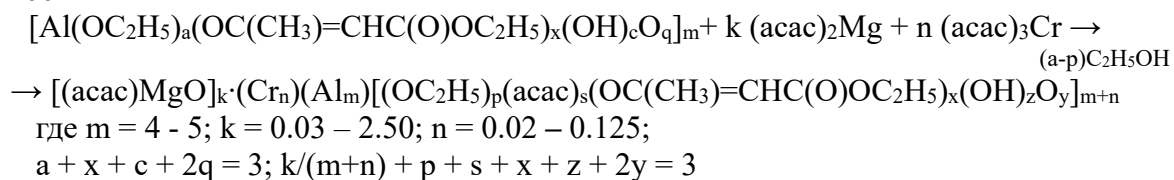
Щербакова Г.И.¹, Похоренко А.С.¹, Варфоломеев М.С.^{1,2}, Драчев А.И.¹, Ашмарин А.А.³,
Стороженко П.А.¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Россия, Москва,
105118 Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38.

²Московский авиационный институт (НИУ), Россия, Москва,
125993 Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.

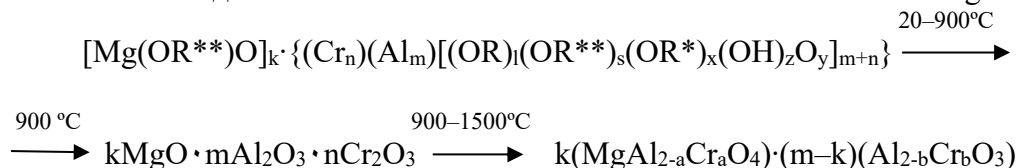
³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова,
Российская Федерация, 119334, Москва, Ленинский пр., 49
galina7479@mail.ru

Соконденсацией органоалюмоксанов с ацетилацетонатами магния и хрома в органических растворителях (толуол, спирт) синтезированы [1] хромсодержащие магнийоксаналюмоксановые олигомеры с мольным отношением Al/Mg=2–150 и Al/Cr = 40–200 по схеме:



Хромсодержащие магнийоксаналюмоксаны с мольным отношением Al/Mg ≈ 2 обладают хорошими волокнообразующими свойствами. Увеличение мольного отношения Al/Mg (Al/Mg ≈ 3) приводит к снижению волокнообразующей способности. У олигомеров с Al/Mg ≥ 4 волокнообразующая способность отсутствует.

По данным СЭМ и РФА при 900°C образуются оксидные порошки и начинается формирование фаз: размер кристаллитов 17–26 нм, а в результате пиролиза при 1500°C образуются керамические порошки состава $(MgAl_{2-a}Cr_aO_4) \cdot (Al_{2-b}Cr_bO_3)$ [2,3] с размером кристаллитов от 150 нм до 3.5 мкм в зависимости от мольного отношения Al/Mg и Al/Cr.



ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2755706 РФ; Бюл. изобрет., 2021, 27.
2. Гуменникова Е.А., Сенина М.О., Титов Д.Д. Успехи в химии и химической технологии, 2021, 35(4), 24-26.
3. Okoro S.C., Montgomery M., Jappe Frandsen F., Pantleon K. Oxidation of Metals, 2018, 89(1-2), 99-122.



ИНФОРМАЦИЯ СПОНСОРОВ



Группа компаний «Химмед» успешно работает на рынке уже более 27 лет. Поставляемый нами товар всегда высочайшего качества. Гарантия тому - отлаженные контакты с непосредственными производителями, скорость и качество поставки товара, высокий профессионализм нашей команды.

Мы являемся официальным дистрибутором ведущих компаний, таких как Merck-Millipore, Fluka, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Scharlau Chemicals, TCI, LGC, Molekula, Alfa Aesar, Eurisotop, Calbiochem, IKA, Labscan, Roth, Supelco, ОАО «Химлаборприбор» и др. Компания «Химмед» является дилером мировых лидеров в области производства тонкой химии и современного наукоемкого лабораторного оборудования: Carl Roth, IDL, AND, RigoI, IKA, Eppendorf, Memmert, Marienfeld, Simax, Calliper, Dupont, Aldrich, BioWest, Brewer Science, Dionex, Fluka, Fisher Scientific, Santa Cruz Biotechnology, Entegries, Miele, Hitachi, Supelco, Macherey Nagel, Nikon, Olympus, PBI, R&D Systems, Sanyo, Sigma, Simax, Schott, Agilent, Varian, VWR, Waters, Waldner, Термоприбор, Химлабприбор, Хроматек, ЛАМО и др.

Мы поставляем:

- Химические реактивы, индикаторы, растворители ведущих отечественных и зарубежных производителей для лабораторных и научных исследований.
- Биохимическую продукцию.
- Лабораторное оборудование, приборы, мебель, посуду отечественного и импортного производства для оснащения лабораторий.
- Аналитические приборы и хроматографию.
- Средства дезактивации радиоактивных загрязнений.

Мы стремимся к установлению долгосрочных взаимовыгодных отношений с потребителями и знаем, что наш успех зависит от успешной работы наших партнеров и клиентов.

МЫ НАДЕЕМСЯ, ЧТО НАША КОМПАНИЯ СТАНЕТ НЕЗАМЕНИМЫМ ПОМОЩНИКОМ В ВАШЕЙ РАБОТЕ!

ООО «Химмед – Поволжье»

www.chimmed.ru

Региональное представительство:

420081, Казань, ул.Седова, д.22

Тел./ факс: (843)273-67-61, 272-97-86

Центральный офис:

115230 Москва, Каширское шоссе, д.9, корп.3

тел. (495) 728-41-92

Протон

ООО «Протон» зарекомендовало себя в качестве надежного и добросовестного поставщика во всех ведущих научных, учебных и промышленных учреждениях, расположенных как в г. Казани и Республики Татарстан, так и в других регионах России.

В компании работают сотрудники с многолетним опытом работы в области оснащения научных и производственных лабораторий. Среди широко спектра поставляемой продукции все, что необходимо для обеспечения нормального функционирования современной лаборатории: химические и биохимические реактивы, посуда и расходные материалы, общелабораторное и высокоточное аналитическое оборудование ведущих отечественных и зарубежных производителей, лабораторная мебель.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

MACCLIN[®]

более 150 тысяч наименований

Shanghai Macklin Biochemical Technology
является ведущим производителем
высококачественных
исследовательских реагентов.

- общие реагенты
- реагенты для органического синтеза
- хиральные соединения
- катализаторы и лиганды
- аналитические реагенты и биохимические реагенты

Подробнее ознакомиться с полным каталогом реактивов
можно на сайте компании: <http://en.macklin.cn/>

E-mail: sov_lab@mail.ru,
info@sov-lab.ru
Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

СОВ  ЛАБ

Новинка!

Лабораторное Оборудование от компании **Four E's Scientific.**

- Ротационные испарители
- Верхнеприводные мешалки
- Магнитные мешалки
- Центрифуги
- Охладители
- Шейкеры
- Вортексы
- Гомогенизаторы



ISBN 978-5-6050079-2-0



9 785605 007920 >

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ
ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:

Золотой спонсор



Серебряный спонсор



Бронзовый спонсор

