

ФГАОУ ВО «КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФГБУН «ФИЦ «КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ «РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ.
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА ТАТАРСТАНА»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

**X Международный симпозиум
“Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур”**

посвященный 90 – летнему юбилею академика РАН Александра Ивановича Коновалова

15 – 19 апреля, 2024

Казань, Россия

BOOK OF ABSTRACTS

**Xth International Symposium
“Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”**

April 15–19, 2024

Kazan, Russia

ОРГАНИЗАТОРЫ

ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

ФГБУН «ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук»

Общественная организация «Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»

Председатель:

Антипин И.С., д.х.н., профессор, член-корр. РАН.

Заместитель председателя:

Бурилов В.А., д.х.н., доцент

Члены оргкомитета:

Карасик А.А., д.х.н., профессор, член-корр. РАН.

Соловьева С.Е., д.х.н., доцент.

Зиганшина А.Ю. д.х.н.

Султанова Э.Д., к.х.н.

Агарков А.С. к.х.н.

Габдрахманова Ф.Б. к.х.н.

Иванова Н.И.

Морозова Ю.Э. к.х.н.

Овсянников А.С. к.х.н.

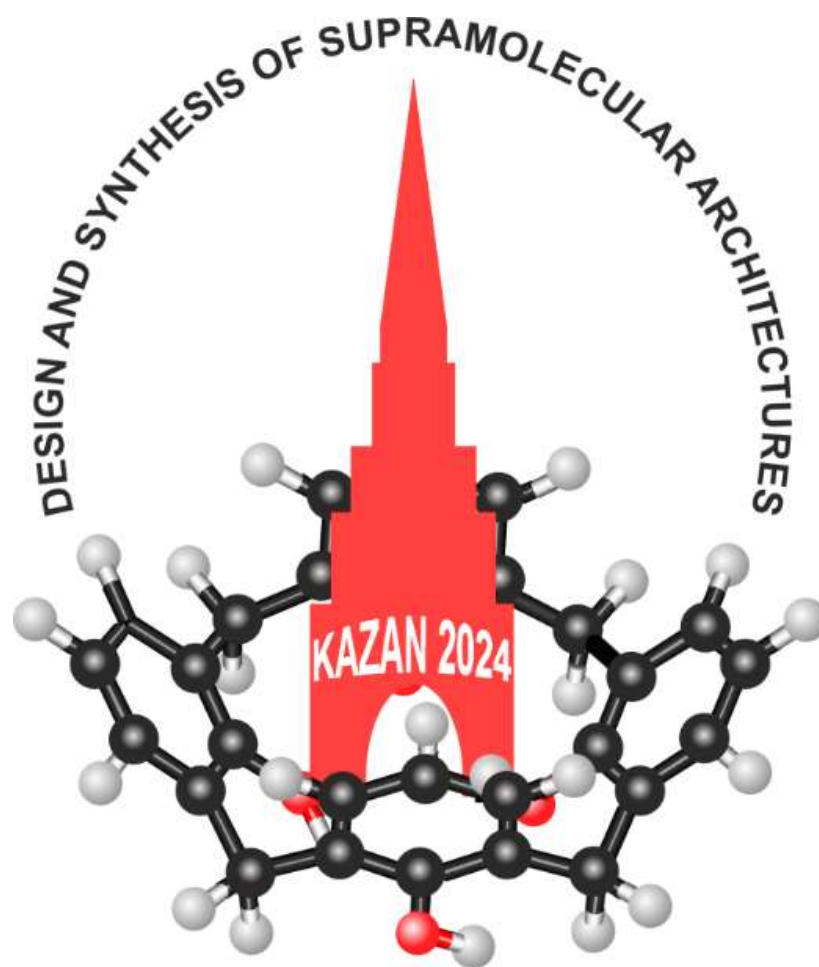
Секретарь:

Миронова Диана Александровна, к.х.н., доцент

E-mail: Suprachem2024@yandex.ru, +7 (843) 233-73-44

**СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS**

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ PLENARY LECTURES	4 4
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ KEYNOTE LECTURES	21 21
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ ORAL PRESENTATIONS	38 38
ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ / ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ FLASH REPORTS / REPORTS BY YOUNG SCIENTISTS	68 68
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ POSTER PRESENTATIONS	94 94
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ ABSENTEE PARTICIPATION	125 125
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ AUTHOR INDEX	151 151



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ
PLENARY LECTURES

NATURE DERIVED PRINCIPLES FOR CLEAN AND GREEN SYNTHESIS OF USEFUL BIOMOLECULES AND FUNCTIONAL MATERIALS

Brindaban C Ranu,^{a,b} Sougata Santra^b and Grigory Zyryanov^b

^a School of Chemical Sciences, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Kolkata – 700032, India, bcranu@gmail.com

^b Department of Organic & Biomolecular Chemistry; Chemical Engineering Institute; Ural Federal University; 19 Mira Str., Yekaterinburg, 620002 Russian Federation

A natural process, photosynthesis can be an ideal example to explain the basic needs such as raw materials, solvent, catalyst, energy towards a clean reaction. To illustrate, the starting materials used in this reaction are carbon dioxide and water that are cheap, abundant and nontoxic. On the other hand, the products are glucose and oxygen that are immensely useful and environment friendly. The catalyst and solvent used in this reaction are nontoxic chlorophyll and water and the energy employed is sunlight. Thus, if we follow this reaction we find that the reactants and products are non-hazardous and environment friendly. Thus this process does not use and produce any harmful chemical. In practice, these are the basic principles of Green Chemistry. On deeper analysis, the reaction is energy-efficient, atom economic, cost effective, safe and sustainable. In addition, this operation does not involve any protection-deprotection technique. Thus, this natural process teaches us all the principles of Green Chemistry in a simpler way without the need of memorizing these in a set language.

Inspired by Mother Nature's procedure and following the green parameters of photosynthesis some representative examples of reactions using green tools in the absence of any toxic solvent and catalyst leading to the synthesis of useful pharmaceutically active molecules and functional materials will be discussed.

REFERENCES

1. B. C. Ranu, L. Adak, T. Ghosh, *Chemistry Teacher International*, **2022**, *4*, 127-141.
2. A. D. Sharapov,^a R. F. Fatykhov,^a I. A. Khalymbadzha,^{*ab} V. V. Sharutin,^c S. Santra,^{*a} G. V. Zyryanov,^{a,b} O. N. Chupakhin^{a,b} and B. C. Ranu, *Green Chemistry*, **2022**, *24*, 2429.
3. W. K. A. Al-Ithawi, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, I. L. Nikonov, D. S. Kopchuk, V. A. Platonov, S. Santra, G. V. Zyryanov, B. C. Ranu, *Chemistry*, **2023**, *5*, 978-986.
4. W. K. A. Al-Ithawi, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, I. L. Nikonov, D. S. Kopchuk, S. Santra, G. V. Zyryanov, B. C. Ranu, *Polymer*, **2023**, *15*, 1853.

CALIX[4]ARENES AS HIGHLY VERSATILE PLATFORMS FOR SELF- AND METAL-DIRECTED ASSEMBLY

Coletta, M.,¹ McLellan,¹ Wilson, L.R.B.,² Cholewa, P.,¹ Kennedy, S.,¹ Campbell, C.L.,¹ Fong, A.,¹ Kniazeva M.V.,^{1,3,4} Ovsyannikov A.S.,^{1,3,4} Antipin I.S.,^{3,4} Brechin, E.K.,² Dalgarno, S.J.^{1*}

¹*Institute of Chemical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, UK*

²*EaStChem School of Chemistry, The University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3FJ, UK*

³*Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str., Russian Federation*

⁴*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC RAS, 420088, Kazan, Arbuzova str. 8, Russian Federation*

S.J.Dalgarno@hw.ac.uk

The calix[4]arene (C[4]) framework presents three distinct regions of the macrocycle that can be synthetically modified with relative ease: the upper- and lower-rims, as well as the methylene bridge positions, though this is more challenging in nature (Figure 1). The talk will present a broad overview of functionalization in these areas, discussing self- and metal-directed assembly via each region through variation of functionalities introduced to C[4].

Discussion of the lower-rim will focus on the use of the tetra-phenolic pocket to programme the assembly of series of C[4] and bis-C[4]-supported polymetallic clusters,[1] highlighting the persistence of structural trends before moving on to new approaches in constructing hybrid C[4]-supported clusters; these being clusters constructed using both methylene and heteroatom-bridged C[4]s in tandem.

Upper-rim carboxylate groups provide a convenient entry point to the metal-directed assembly of C[4]s (akin to MOP / MOF methodology), and examples of both discrete and polymeric systems will be presented. Calix[4]arene conformation is also found to be critical in driving metal-directed assembly,[2] with pinched cone conformers facilitating the formation of fascinating new polymetallic clusters.

Finally, synthesis of C[4]s exhaustively functionalized at the methylene bridge positions will be presented along with initial efforts in metal-directed assembly.[3] This synthesis is challenging for various reasons, but holds potential for the assembly of a range of MOPs with tailored properties, some of which relate to the topics outlined above.

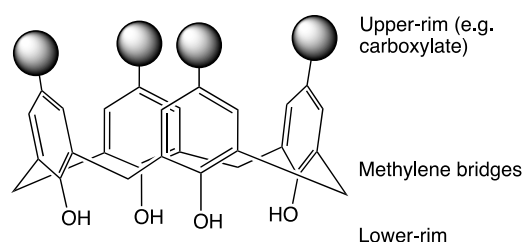


Figure 1. Schematic of the calix[4]arene framework indicating points for synthetic alteration (and subsequent application in both self- and metal-directed assembly).

REFERENCES

1. Wilson, L.R.B., Coletta, M., Evangelisti, M., Piligkos, S., Dalgarno, S.J., Brechin, E.K. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 4213.
2. Cholewa, P.P., Dalgarno, S.J. *CrystEngComm*, **2014**, 16, 3655.
3. Fong, A, Campbell, C.L., Huynh, S. *et al*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 3302.

We thank the EPSRC for both Doctoral Training Partnership and Responsive Mode support (EP/H011188/1 / EP/H011234/1 & EP/I03255X/1 / EP/I031421/1).

ASSEMBLY CONTROL IN PHOTOCATALYSIS

Burkhard König

*Faculty of Chemistry and Pharmacy; University of Regensburg; Universitätsstrasse 31., 93053
Regensburg, Germany*

Light is an ideal reagent for chemistry: It provides energy to drive reactions, and it is easily available from LED light sources or daylight, it is safe and non-toxic and it can be used in large excess without leaving a trace. Recent years have seen a fast development of sensitized photochemistry and photocatalysis.[1] One key concept for the success of selective and efficient photocatalysis is the supramolecular assembly of sensitizers or photocatalyst with substrates to be converted. The pre-orientation allows photochemistry involving very short-lived intermediates and a control of selectivity.

In the lecture, we will discuss the key concepts of modern photocatalysis and the importance of preorganization. We will then look at selected examples of applications in synthesis. [2,3,4].

REFERENCES

1. L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034 - 10072.
2. I. Ghosh, N. Shlapakov, T. A. Karl, J. Düker, M. Nikitin, J. V. Burykina, V. P. Ananikov, B. König, *Nature* **2023**, *619*, 87-93.
3. J. A. C. Delgado, Y.- M. Tian, M. Marcon, B. König, M. W. Paixão, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 26452–26462.
4. Y.- M. Tian, W. Silva, R. M. Gschwind, B. König, *Science* **2024**, *383*, 750-756.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ

Аксенов А.В.¹, Аксенов Н.А.¹, Аксенов Д.А.¹

¹*Северо-Кавказский федеральный университет, 355012, Ставрополь, ул Пушкина, д. 1
aaksenov@ncfu.ru*

Разработаны методы синтеза и функционализации различных ароматических и гетероциклических соединений, включая краун-эфиры, на основе реакций нитроалканов и нитроолефинов в фосфорных кислотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 21-73-20051). <https://rscf.ru/en/project/21-73-20051/>.

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ И АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРОТОННАЖНОЙ И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва; <http://AnanikovLab.ru>
e-mail: val@ioc.ac.ru

Микротоннажная и малотоннажная химия играют ключевую роль в технологическом развитии, обеспечивая инновационные решения для широкого спектра промышленных и научных приложений. Важным фактором является ускорение перехода от фундаментальных исследований к производству, что позволяет создавать продукты с высокой добавленной стоимостью. Продукты микро-/мало-тоннажной химии особенно важны для производств, требующих специализированных химических веществ в небольших количествах, что делает их незаменимыми в современной фармацевтике, органическом синтезе, микроэлектронике и ряде других отраслей.

Развитие в микротоннажной и малотоннажной химии ограничено техническими сложностями, отсутствием оптимизированных процессов, недостатком подготовленных исследователей, финансирования и информации. Стандартные методы масштабирования не всегда применимы, что ведет к высоким затратам и медленному внедрению.

Применение алгоритмов искусственного интеллекта (ИИ) может способствовать ускорению развития микро- и малотоннажного синтеза за счет оптимизации процессов, предсказания свойств новых каталитических систем [1,2], улучшения воспроизводимости и снижения затрат на разработку и испытания. Применение аддитивных технологий [3] обеспечивает гибкость в производстве, позволяя быстро адаптироваться к изменениям в спросе и производить продукцию с высокой степенью настройки оборудования. Это открывает новые возможности для микро- и малотоннажного синтеза, в том числе в создании многостадийных производств и получении структур, недостижимых традиционными методами за короткие сроки.

В настоящем докладе будет обсуждаться перспективы развития микро- и малотоннажного синтеза в современных реалиях с применением перспективных возможностей искусственного интеллекта и аддитивных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 9092. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
2. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
3. Гордеев Е.Г., Анаников В.П., *Успехи химии*, **2020**, 89, 1507-1561. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4980>

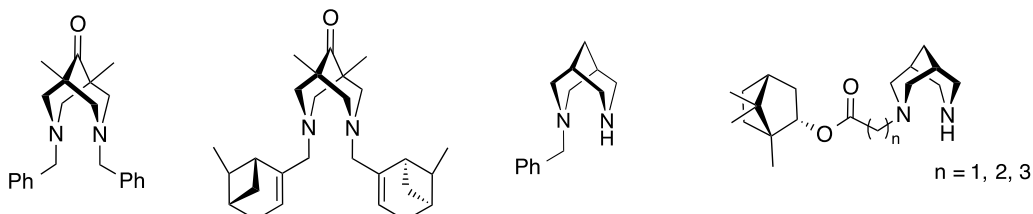
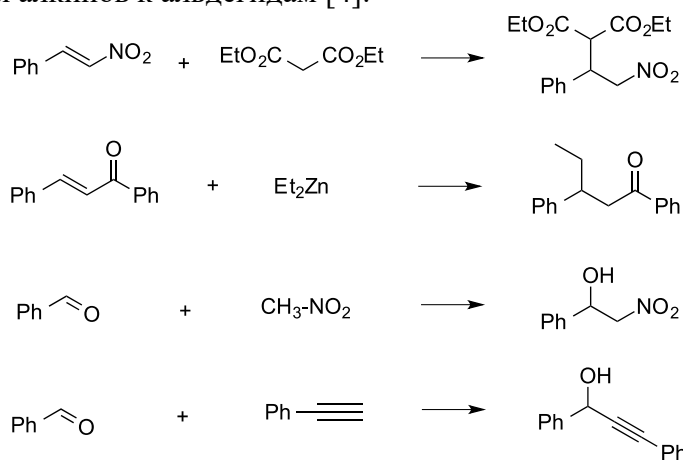
ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ НА БАЗЕ БИСПИДИНОВ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Далингер А.И., Медведько А.В., Закиров А.М., Вацадзе С.З.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН", 119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д.47.

vatsadze@ioc.ac.ru

В докладе представлены недавние результаты работы нашего научного коллектива с коллегами из других учреждений в области применения биспидинов (3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов) как компонентов каталитических систем реакций Михаэля, присоединения диэтилцинка к халконам [1] и альдегидам, Чана-Лама-Эванса [2], Анри [3], присоединения алкинов к альдегидам [4].



Особое внимание уделено развиваемым в последние полтора года идеям синтеза и применения катализаторов с «репортерными группами», такими как свободные радикалы, люминесцирующие органические фрагменты или лантаниды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suslov E.V., Ponomarev K.Y., Patrusheva O.S. et al. *Molecules*, **2021**, *27*, 7539.
2. Kalinin M.A., Antropov S.M. Medvedko A.V. et al. Изв. АН. Сер. хим., **2021**, *70*, 2247-2251.
3. Mozhaitsev E.S., Ponomarev K.Y., Patrusheva O.S. et al *ЖОрХ*, **2020**, *56*, 1969-1981.
4. Mozhaitsev E.S., Okhuna A.A., Ponomarev K.Y. et al *Химия в интересах устойчивого развития*, **2022**, *30*, 615-619.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00122.

МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ *d*-МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИЕ УСТОЙЧИВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ С РАЗВЕРНУТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ – НОВЫЙ КЛАСС ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

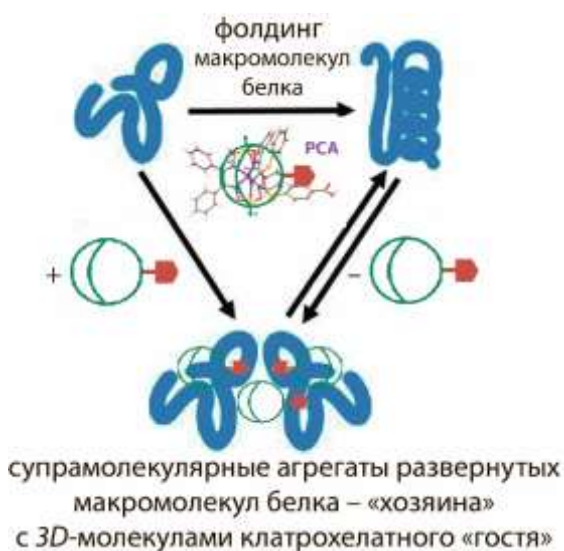
Волошин Я.З.

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Россия, г. Москва, Ленинский пр. д.31*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334 Россия, г. Москва, ул. Вавилова д.28, стр.1
voloshin@igic.ras.ru; voloshin@ineos.ac.ru*

Новые биологические мишени для лекарственных препаратов включают скрытые аллостерические центры и интерфейсы макромолекулярных взаимодействий, которые требуют создания молекул-эффекторов, имеющих жесткую трехмерную геометрию и большую поверхность, и образующих устойчивые супрамолекулярные ансамбли с биомacroмолекулами или их ассоциатами. Клатрохелаты с терминальными биорелевантными и/или реакционноспособными группами являются

высокоэффективными ингибиторами биосинтеза нуклеиновых кислот, обладают антифибриногенной активностью и высоким оптическим откликом при их взаимодействии с глобулярными белками, являясь перспективными для диагностики и терапии ряда вирусных, онкологических и нейродегенеративных заболеваний. Обнаружен клатрохелат железа(II), который является противоопухолевым агентом, действующим по новому механизму, основанному на генерации развернутых макромолекул глобулярных белков. Это низкотоксичное соединение проявило *in vitro* и *in vivo* цитотоксичность и специфичность по отношению к ряду линий опухолевых клеток. Клатрохелаты биометаллов являются перспективной 3D-молекулярной платформой для получения нового типа терапевтических препаратов с низкой вероятностью возникновения лекарственной резистентности.



ЛИТЕРАТУРА

5. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. *Cage metal complexes: clathrochelates revisited* – Springer, **2017** [*Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*, Springer Граница, Москва, **2019**].
6. Voloshin Y.Z. et al. *J. Inorg.Biochem.*, **2013**, 124, 42; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 72621.
7. Voloshin Y.Z. et al. *Chem.Comm.*, **2014**, 50, 3166; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 17934.
8. Voloshin Y.Z. et al. *Bioorg.Med.Chem.*, **2014**, 22, 1883; **2016**, 26, 626.
9. Voloshin Y.Z. et al. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 1036; *Metallomics*, **2019**, 11, 338; *RSC Adv.*, **2019**, 9, 24218; *Biomolecules*, **2020**, 10, 1602; *Russ.J.Inorg.Chem.*, **2020**, 65, 1513.
10. Mokhir A., Voloshin Y.Z. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 22252.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ПОЛИМОРФИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатауллина К.В., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А.

¹ Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008, Россия, Казань, Кремлевская, д.18
Valery.Gorbachuk@kpfu.ru

Проблема полиморфизма органических соединений, в том числе лекарственных веществ, связана как с вопросом влияния кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на биологическую активность, так и с вопросом молекулярного распознавания, позволяющим связать кристаллическую упаковку вещества с условиями его получения, включая растворитель, «гость», участвующий в кристаллизации. Одним из этапов испытаний органического соединения в качестве лекарственного вещества является поиск всех его возможных полиморфов, что осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления метастабильных форм, которые по этой причине называют «исчезающими».

В настоящей работе предложено решение проблемы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов для веществ, способных к образованию соединений включения (сольватов). Способ основан на использовании твердофазного замещения/вытеснения «гостя» в соединениях включения [1-3]. В результате удается обеспечить в значительной степени термодинамический контроль процесса получения метастабильных полиморфов, обеспечивающий более мягкие условия их приготовления – без перехода в более стабильную форму [3]. В ряде случаев наблюдалась абсолютная селективность молекулярного распознавания с образованием метастабильного полиморфа после включения и высвобождения твердым «хозяином» только одного соединения-гостя. Это своего рода умное свойство, при котором кристаллическая упаковка-хозяин избирательно запоминает ранее включенный гость. Применимость разработанного способа показана для ряда каликсаренов [1-3] и лекарственных веществ: индометацина [4] и фенилбутазона. Приготовленные полиморфы охарактеризованы методом сверхбыстрой сканирующей чип-калориметрии, которая позволяет определять температуру плавления термически нестабильных веществ, а также метастабильных полиморфов для микрокристаллов массой в несколько десятков нанogramм [2].

ЛИТЕРАТУРА

11. Gataullina K., Ziganshin M., Stoikov I., Klimovitskii A., Gubaidullin A., Suwińska K., Gorbachuk V. *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 3512-3527.
12. Gataullina K., Buzyurov A., Ziganshin M., Padnya P., Stoikov I., Schick C., Gorbachuk V. *CrystEngComm*, **2019**, 21, 1034-1041.
13. Gabdulkaev M.N., Ziganshin M.A., Buzyurov A.V., Schick C., Solovieva S.E., Popova E.V., Gubaidullin A.T., Gorbachuk V.V. *CrystEngComm*, 2020, 22, 7002-7015.
14. Gataullina K. V., Buzyurov A. V., Gerasimov A. V., Gatiatulin A. K., Ziganshin M. A., Schick C., Gorbachuk V. V. *Crystal Growth and Design*, **2023**, 23, 7109–7118.

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ТОНКОЙ НАСТРОЙКИ
СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Горбунова Ю.Г.¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Общей и
Неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук*

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРАТЕГИИ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ: ОТ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ К ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ НАНОСИСТЕМАМ

Захарова Л.Я.

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

Амфифильные молекулы (ПАВ, макроциклы, полимеры) широко используются для конструирования полифункциональных супрамолекулярных наноконпозиций, которые находят применение в современных технологиях в области катализа, экологии, сельского хозяйства, пищевой промышленности, косметики и биомедицины. В наших исследованиях проведен синтез гомологических серий катионных ПАВ при варьировании структуры головной группы и длины алкильного радикала; получены количественные данные об агрегационных свойствах, сольбилизации гидрофобных субстратов, антимикробном действии, функциональной активности амфифильных молекул и супрамолекулярных систем на их основе. Использование гомологических серий позволяет оценивать влияние фактора гидрофобности и выявлять закономерности в изменении свойств систем.

Среди наиболее значимых прикладных аспектов следует отметить сольбилизационную активность ПАВ в отношении лекарственных соединений, что позволяет существенно увеличивать растворимость и биодоступность лекарств. Катионные ПАВ являются эффективными носителями ДНК, способствуя конденсации и компактизации макроанионов. В наших работах катионные амфифилы использованы для модификации липидных наноконтейнеров. Показано, что переход от классических липосом к катионным носителям приводит к значительному увеличению таргетности к липидным мембранам, их интернализации клетками и клеточными органеллами. Супрамолекулярные системы представляют широкие возможности для увеличения эффективности пестицидов за счет эффекта смачивания и усиления их проникновения через поверхностные части растений. Катионные ПАВ известны как эффективные мицеллярные катализаторы, позволяющие на порядки увеличивать скорость реакций гидролитического разложения токсичных эфиров кислот фосфора. Возможность применения ПАВ в качестве адьювантов в сельском хозяйстве, катализаторов и сольбилизационных агентов открывает широкие перспективы для решения ряда экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды.

УПРАВЛЯЕМАЯ СБОРКА-РАЗБОРКА КОМПЛЕКСОВ d¹⁰-МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ И КОНТРАСНЫХ АГЕНТОВ

Мустафина А.Р.¹, Файзуллин Б.А.¹, Карасик А.А.¹, Стрельник И.Д.¹, Мусина Э.И.¹, Брылев К.А.², Соколов М.Н.²

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

asiyamust@mail.ru

В данном сообщении рассматриваются супрамолекулярные системы на основе комплексов d¹⁰-металлов (Au⁺, Cu⁺) с PNNP-лигандами в качестве основы для создания химически устойчивых гидрофильных наночастиц, способных проникать в клетки и оказывать на них воздействие. Обсуждаются различные движущие силы формирования таких наночастиц, а также различные синтетические условия для их количественного получения. Показаны основные подходы для управления размером наночастиц и их коллоидной и химической стабилизации в водных и моделирующих биосреды растворах. Важнейшими характеристиками разработанных наночастиц являются их интенсивная люминесценция в водных растворах и размер не более 200 нм для эффективного проникновения в клетки. В свою очередь, выходу наночастиц из эндосом, как правило, предшествует их попадание в лизосомы, слабокислое микроокружение которых может генерировать рН-зависимые превращения наночастиц. Продемонстрирована стратегия управления химической устойчивостью наночастиц в слабокислых средах, моделирующих лизосомальное окружение, за счет включения в состав наночастиц рН-зависимых блоков [1]. При этом введение рН-зависимых блоков в состав наночастиц позволяет спровоцировать их растворение. Данные по цитотоксичности, подкрепленные данными конфокальной микроскопии, убедительно свидетельствуют о том, что сборка комплексов d¹⁰-металлов (Au⁺, Cu⁺) с PNNP-лигандами в супрамолекулярные агрегаты приводит к существенному снижению цитотоксичности по сравнению с цитотоксичностью соответствующих молекулярных комплексов [2, 3]. В то же время, введение определенных структурных блоков в состав наночастиц позволяет «включать» их цитотоксичность при попадании в определенные клеточные структуры или при облучении [2].

ЛИТЕРАТУРА

15. Faizullin B., Dayanova I., Strelnik I., Kholin K., Nizameev I., Gubaidullin A., Voloshina A., Gerasimova T., Kashnik I., Brylev K., Sibgatullina G., Samigullin D., Petrov K., Musina E., Karasik A., Mustafina, A. *Nanomaterials*, **2022**, 12, 3229.
16. Faizullin B., Strelnik I., Dayanova I., Gerasimova T., Kholin K., Nizameev, I., Voloshina A., Gubaidullin A., Fedosimova S., Mikhailov M., Sokolov M., Sibgatullina G., Samigullin D., Petrov K., Karasik A., Mustafina A. *Mat. Sci. Eng. C.*, **2021**, 128, 112355.
17. Faizullin B., Dayanova I., Kurenkov A., Gubaidullin A., Saifina A., Nizameev I., Kholin K., Khrizanforov M., Sirazieva A., Litvinov I., Voloshina A., Lyubina A., Sibgatullina G., Samigullin D., Musina E., Strelnik I., Karasik A., Mustafina, A. *Discover Nano*, **2023**, 18, 133.

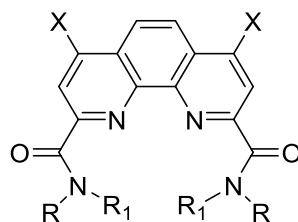
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00147.

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ФЕНАНТРОЛИНДИАМИДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва
nenajdenko@gmail.com

Разработка высокоселективных лигандов для разделения *f*-элементов является актуальной задачей. Такие лиганды остро необходимы в производстве высокочистых редкоземельных элементов (РЗЭ), без которых невозможно существование и развитие инновационных технологий в энергетике, электронике, транспорте, системах связи и многих других важнейших областях современной техники. Использование таких лигандов лежит в основе экстракционных технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в ядерной энергетике. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты представляют собой один из наиболее перспективных классов лигандов для решения таких задач. В докладе обсуждается синтез, координационная химия и экстракционные характеристики таких лигандов.



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ ДИНИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ПРОЛЕКАРСТВ ДЛЯ «НО-ТЕРАПИИ» ИНФЕКЦИОННЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Санина Н.А.^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1.

² НОЦ «Медицинская химия» в г. Черноголовке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Государственный университет просвещения», 141014, Россия, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24
sanina@icp.ac.ru

Разработка новых стратегических подходов в направлении создания нетоксичных препаратов для борьбы с различными патогенами, в том числе, лекарственно-устойчивыми, стала острой необходимостью в последнее десятилетие. Одной из таких стратегий является химиотерапия оксидом азота («NO-терапия»), основанная на огромном экспериментальном материале, демонстрирующем влияние оксида азота (NO) на развитие патологических процессов и коррекцию их химиотерапевтическими методами [1].

Реализация такой стратегии включает в себя химический дизайн супрамолекулярных ансамблей, имеющих в своем составе $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$ структурные фрагменты – доноры NO, и функциональные серосодержащие лиганды; а также использование квантово-химических расчетов, экспериментальных физико-химических, биологических методов и моделей для изучения их строения и свойств в твердой фазе и в растворах [2-5].

В презентации будут представлены результаты фундаментальных исследований первых супрамолекулярных ансамблей семейства миметиков динитрозильных ферредоксинов ($g=2,03$), полученных в ФИЦ ПХФ и МХ РАН, как антибактериальных и противовоспалительных агентов, действующих на принципах, отличных от механизмов действия существующих клинических препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

18. Ignarro L.J., Freeman B.A., *Nitric Oxide Biology and Pathobiology*, 3rd ed.; Elsevier Inc.: Burlington, MA, **2017**, 1-411.
19. Sanina N.A., Starostina A.A., Utenyshev A.N. et al., *Molecules*, **2022**, 27, 6886 DOI:10.3390/molecules2720688
20. Sanina N.A., Yakuschenko I.K., Gadomskii Ya. et al., *Polyhedron*, **2022**, 220, 115822 DOI: 10.1016/j.poly.2022.115822
21. Sanina N.A., Utenyshev A.N., Dorovatovskii P.V. et al., *Dalton transactions*, **2023**, 52, 18090 – 18101 DOI:10.1039/D3DT03104G
22. Н.А. Санина и др., *Заявка на патент РФ* № 2023124185, **2023**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант «Медицинская химия в разработке препаратов нового поколения для лечения социально значимых заболеваний» (Соглашение № 075-15-2020-777)) и государственного задания № 124020500019-2.

УПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Селектор С.Л.

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН", 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.
sofs@list.ru*

Управление молекулярными переключениями в планарных супрамолекулярных системах – одна из ключевых задач современной супрамолекулярной науки. Такие переключения лежат в основе новейших устройств молекулярной электроники. В докладе обсуждаются и анализируются современные представления о механизмах молекулярных переключений в планарных системах, индуцируемых взаимодействием монослоя с компонентами субфазы, латеральным сжатием-растяжением и/или облучением. Приведены примеры структурных переключений в монослоях Ленгмюра, приводящих к значимым изменениям оптических и/или электрохимических характеристик системы, описаны особенности методов их регистрации.

На примере сэндвичевых тетрапиррольных комплексов лантанидов рассмотрены условия реализации редокс-изомерных молекулярных переключений. В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое. Кроме того, наши исследования показали, что к факторам, контролирующим таутомерные превращения в бис-фталоцианинатах лантанидов, относятся УФ облучение и рентгеновское облучение определённой энергии, микроокружение, ориентация молекул в монослое и степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце.

Основанный на принудительной супрамолекулярной сборке новый принцип управления оптическими характеристиками планарных систем, состоящих из смеси геометрически согласованных компонентов, продемонстрирован на примере смешанных монослоёв тетрапиррольных комплексов никеля и рутения с координирующими аксиальными лигандами.

Показаны широкие перспективы применения катион-индуцированной предорганизации монослоёв хромоионофоров для управления их оптическими характеристиками и создания сенсорных устройств. На основании анализа результатов измерений методами малоуглового рентгеновского рассеяния и стоячих рентгеновских волн в сочетании с квантово-химическим и молекулярным моделированием описаны структурные превращения в монослое, которые в одних случаях создают условия для формирования эксимеров, а в других - для количественного детектирования катионов ртути при субнаномолярных концентрациях - до 10^{-11} М.

Для каждой системы подробно описаны физико-химические методы, которые могут быть использованы для регистрации исследуемых переключений. В частности, это специальные модификации оптических методов исследования, электрохимические методы, а также совокупность рентгеновских методов исследования наноразмерных систем с применением синхротронного излучения (малоугловая рентгеновская рефлектометрия, метод стоячих рентгеновских волн, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия края рентгеновского поглощения).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00037.

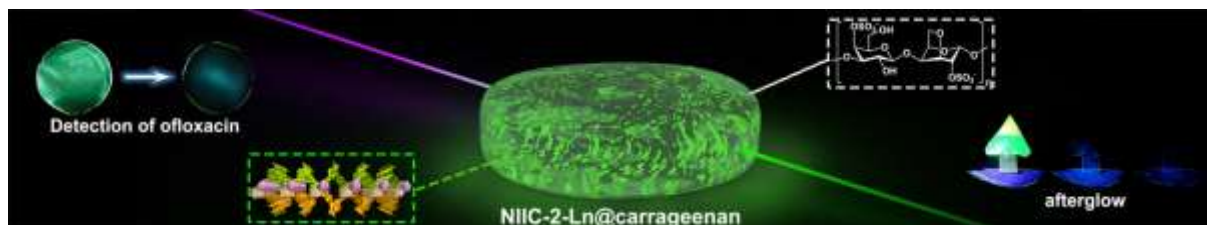
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Юй С.^{1,2}, Павлов Д.И.², Потапов А.С.^{1,2}, Федин В.П.^{1,2}

¹ Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.1.

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 3
cluster@niic.nsc.ru

Важной задачей, связанной с обеспечением безопасности жизнедеятельности и здоровья человека, является разработка быстрых и простых методов обнаружения в объектах окружающей среды (воде, земле, воздухе), а далее и в продуктах питания, тканях и жидкостях человека. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) с их кристаллической природой, структурным разнообразием, перманентной пористостью, а также регулируемой функциональностью выделяются как уникальный тип датчиков по сравнению с другими традиционными люминесцентными материалами. Актуальным направлением исследования становится разработка высокочувствительных/высокоселективных и простых в использовании люминесцентных сенсоров на основе МОКП. В докладе обсуждаются наши результаты [1-5] по синтезу новых МОКП на основе лигандов, модифицированных хромофорами – 2,1,3-бензохалькогенадиазолами, а также конформационно гибких поликарбоксилатных лигандов. Такие соединения представляют интерес с точки зрения их сенсорных свойств, поскольку в присутствии различных аналитов происходит изменение их фотофизических свойств. Разработка простых и надежных методов обнаружения биологически активных и загрязняющих веществ имеет большое социальное значение.



ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202306680.
3. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P., *J. Hazardous Materials*, **2023**, *452*, 131289.
4. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P., *Dalton Trans.*, **2023**, *52*, 8695.
5. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Adv. Mat.*, **2024**, 2311939.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-43-00017.

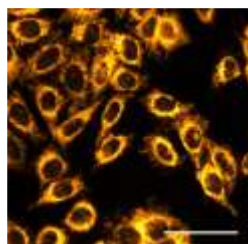
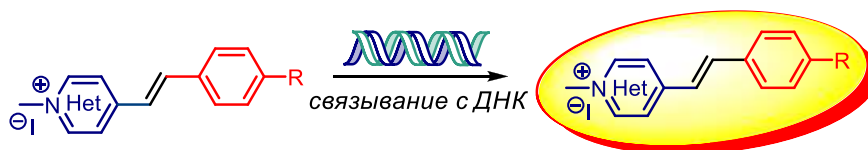
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ АНАЛИЗА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Федорова О.А.¹, Федоров Ю.В.¹, Черникова Е. Ю.¹, Чмелюк Н. С.², Абакумов М. А.²,
Устимова М.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д.28.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова", 119991, Россия, 17997, г. Москва, ул. Островитянова, д. 1, fedorova@ineos.ac.ru

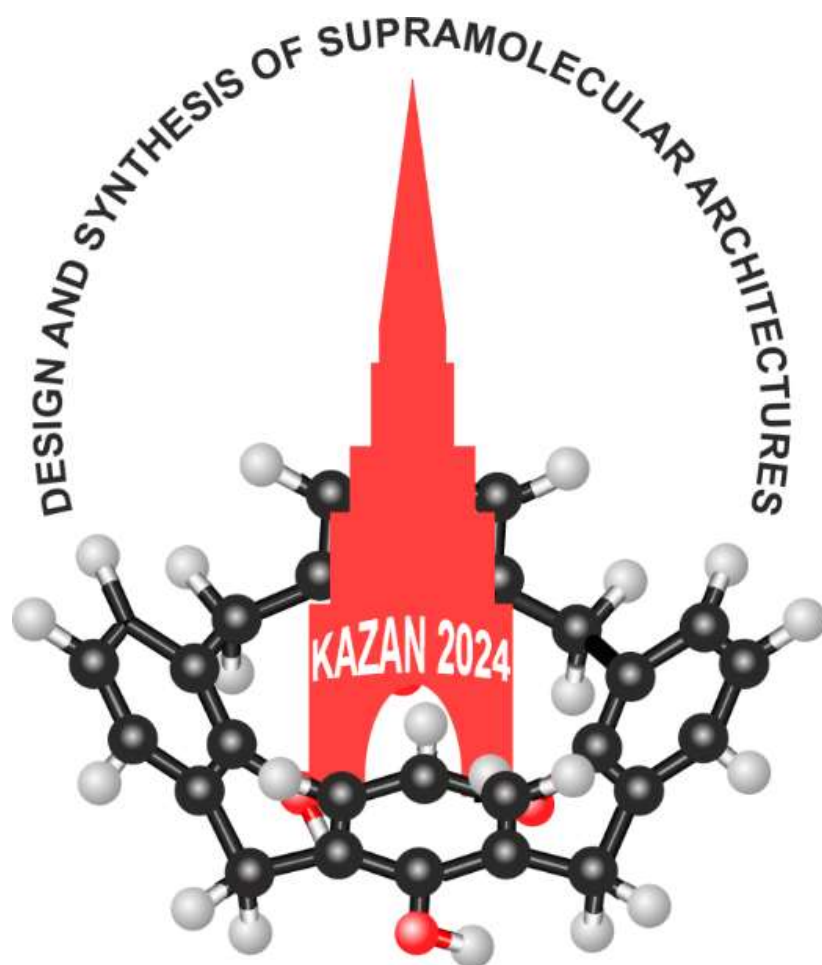
Создание небольших органических молекул с предсказуемым и желаемым механизмом связывания ДНК является актуальной исследовательской задачей для применения в биомедицине. В работе представлены результаты по разработке синтеза и исследованию взаимодействия новых стироловых красителей, имеющих низкую флуоресценцию в водных растворах, но демонстрирующих разгорание флуоресценции в сотни раз при связывании с ДНК или РНК. Разработанные красители в зависимости от состава и структуры способны также к специфическому окрашиванию различных компонент клетки, распознавать ДНК в присутствии РНК.



- ✓ Интенсивный флуоресцентный отклик при связывании с биомолекулой
- ✓ Проникают в клетку
- ✓ Нетоксичны
- ✓ Сольватохромны
- ✓ Имеют большой Стоксов сдвиг

Мы продемонстрировали возможность создания фотоуправляемых интеркаляторов ДНК, а также привлекательную супрамолекулярную стратегию контроля взаимодействия стиролового лиганда с ДНК путем связывания с кукурбитурилом (CB) в качестве синтетического рецептора и образования тройных комплексов краситель-ДНК-СВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №21-73-20158.



КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ
KEYNOTE LECTURES

CALIXARENE AND IONIC LIQUIDS: A HARMONIOUS ORGANIZATION IN THE SOLID-STATE

Irene Ling¹

¹ *School of Science, Monash University Malaysia, Bandar Sunway, 47500 Selangor, Malaysia*

ireneling@monash.edu

Calixarenes are bowl-shaped macrocyclic molecules and their derivatives have attracted considerable attention owing to their capability and capacity to form host-guest complexes, which hold significant importance in supramolecular chemistry, biology, and material science. The inherent structural flexibility of calixarenes and their derivatives, together with the diverse nature of ionic liquids, offers opportunities for the construction of intricate and dynamic assemblies. It is noteworthy that calixarenes demonstrate the ability to form several intricate self-assembled nanostructures, constructed from the ionic liquid inclusion complexes, wherein the capsule internal core accommodates a variety of suitably sized ionic liquid molecules stabilised through host-guest intermolecular interactions. The introduction of various ionic liquids also imparts distinct functionalities to the resulting assemblies. The symbiotic relationship between calixarenes and ionic liquids, particularly emphasizing the role of calixarene in driving the multi-component organization in the solid-state through host-guest interactions and ion-pairing phenomena, will be discussed.

BISTABLE MATERIALS BASED ON METALLOSUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES

Sounak Ghosh¹, Debopam Sarkar¹, Sakshi Mehta¹, Abhishake Mondal¹

¹ *Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore-560012, India*
<http://sscu.iisc.ac.in/>, <http://m2ssscuiisc.in/>
mondal@iisc.ac.in

Potential application of molecular magnetic materials in future electronic devices mainly depends on the “molecular bistability” that arises while switching between two easily accessible electronic spin states of the system i.e., high spin (HS) and low spin (LS). The bistability of these materials occurs under influence of external stimuli such as light, temperature, pressure etc.[1] On the other hand, constructing elegant and intricate molecular systems following nature mimicking self-assembly process gives us a unique wealth of metallosupramolecular architectures that comprises Macrocycles, Helicates, Grids, Cages, Catenanes, Rotaxanes and so on [2]. In recent years, this self-assembly process have been employed to design and synthesize various bistable molecular magnetic materials [3]. On particular “Spin Crossover (SCO)” and “Single Molecule Magnets (SMMs)” systems are highly exciting systems to study [3-5]. These discrete Metallosupramolecular architectures are useful for application in sensing and separation of gases, catalysis and biotechnology as well [3]. Our research is focusing mainly on the rational design and synthesizing Metallosupramolecular self-assembled architectures based on less-expensive 3d metals, for exploring stimuli-responsive switching phenomenon e.g. photoluminescence, Spin-State Switching [4] and Single-Molecule Magnets [6]. Such metallosupramolecular architectures consist of cavity within the structure that can selectively encapsulate small guest molecules which in turn can tune the SCO/SMM properties [6].

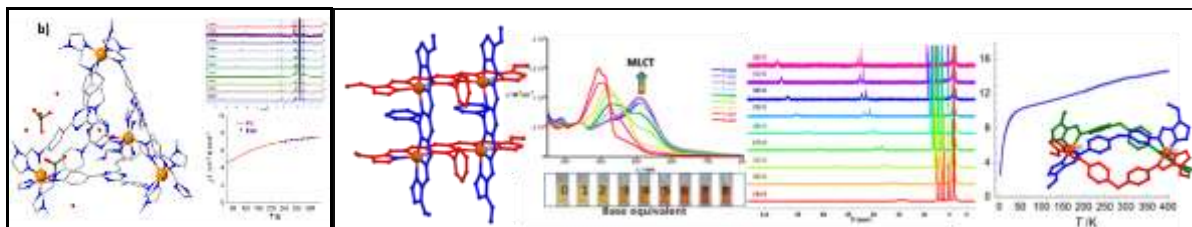


Figure: SCXRD structure of the Cage, Grid and helicates along with the respective physical properties

REFERENCES

1. J. G. Hardy, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 7881-7899.
2. J. R. Nitschke, *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40, 103-112.
3. M. Ruben, J.-M. Lehn and P. Müller, *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, 1056-1067.
4. M. Estrader, J. Salinas Uber, L. A. Barrios, J. Garcia, P. Lloyd-Williams, O. Roubeau, S. J. Teat and G. Aromí, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 15622-15627.
5. S. Ghosh, S. Ghosh, S. Kamilya, S. Mandal, S. Mehta and A. Mondal, *Inorganic Chemistry*, 2022, 61, 17080-17088.
6. S. Ghosh, S. M. Hossain, Y. Li, R. Lescouëzec, S. Panjekar and A. Mondal, Submitted.

Acknowledgement: We thank the Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Scheme for Transformational and Advanced Research in Sciences (STARS), MHRD, Government of India for the research support.

DESIGN OF COORDINATION CAGES BASED ON SULFONYLCALIX[4]ARENE 3d-METAL CLUSTERS AND POLYTOPIC CARBOXYLIC LINKERS – EFFICIENT APPROACH TO CONTROL POROSITY AND FUNCTIONS OF CRYSTALLINE MATERIALS

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

¹Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str., Russian Federation

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC RAS, 420088, Kazan, Arbuzova str. 8, Russian Federation

³National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123182 Moscow, Acad. Kurchatov 1 Sq., Russian Federation

osaalex2007@rambler.ru

Sulfonylcalix[4]arene (**SO₂CA**, Figure 1) presents a macrocyclic compound, composed of four *p*-*tert*-butylphenolic moieties, connected *via* SO₂-bridges (Figure 1). When adopting a *cone* conformation, it can bind divalent 3d-cations, leading to [M₃] or [M₄] clusters formation, by offering three or four O-donor tridentate coordination sites, respectively. The obtained clusters can act as the secondary building blocks, when combined with polytopic carboxylic linkers, affording Supramolecular Coordination Cages (SCCs) in the crystalline phase, displaying the intrinsic porosity. Due to presence of the inner cavity with tunable character and size, they are able to accommodate different guest molecules and participate in molecular separation, storage, sensing, transport, catalysis etc. [1]

In this work we present a general approach, allowing to control the shape (pocket like, square like, octahedron-shaped) and the size of the inner cavity of the resulting coordination cages by varying the rigidity/flexibility of the carboxylic linkers as well as the number of active binding sites in their structure. The influence of the geometry and nature of the carboxylic linker on the motif and adsorption properties of the obtained coordination cages will be discussed [2-6].

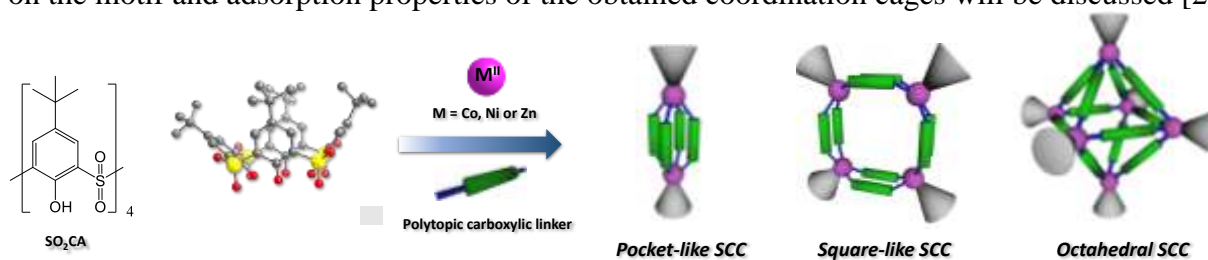


Figure 1. Schematic representation of the self-assembly of crystalline supramolecular coordination cages (SCCs), resulting from the combination of sulfonylcalix[4]arene (**SO₂CA**), divalent 3d-metal ions and polytopic carboxylic linkers.

REFERENCES

1. Y. Bi, S. Du, W. Liao *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 276, 61.
2. Khariushin I.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 13628.
3. Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *CrystEngComm.*, **2022**, 24, 330.
4. Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *CrystEngComm.*, **2022**, 24, 628.
5. Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *EurJIC*, **2022**, e202200464.
6. Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Crystals*, **2020**, 10, 364.

This work was financially supported by Russian Science Foundation (grant № 19-73-20035).

NEW INSIGHTS ON THE RELEASE AND SELF-HEALING MODEL OF STIMULI-SENSITIVE LIPOSOMES

Zaborova O.V.¹, roshenko V.A.¹, Nardin C.², Filippov S.K.³

¹*Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie gory 1-3, Moscow, 119991, Russian Federation*

²*Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, 64053, France*

³*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 8 Arbuzov Str., 420088 Kazan, Russian Federation
sfill225@gmail.com*

The mixing of conventional and pH-sensitive lipids was exploited to design novel stimuli-responsive liposomes (fliposomes) that could be used for smart drug delivery. We deeply investigated the structural properties of the fliposomes and revealed the mechanisms that are involved in a membrane transformation during a pH change [1]. From ITC experiments we observed the existence of an additional slow process that was attributed to lipid layers arrangement with changing pH. Furthermore, we studied the release kinetics of encapsulated NaCl (Figure 1A). We suggested for the first time a physical model of the drug release kinetics that is based on membrane structural parameters such as self-healing time and rate constant. Other models reported so far do not incorporate self-healing time as a fitting parameter. We were able successfully to fit all kinetic release data by the proposed model and extract valuable information on self-healing time and rate constant as function of trigger-lipid content, pH and temperature. It was observed that self-healing time is a non-monotonous function with an extreme point that is correlated with the trigger-lipid content, pH and temperature (Figure 1B). Our model allows prediction of drug release rate and gives opportunity to design optimal liposomal formulations.

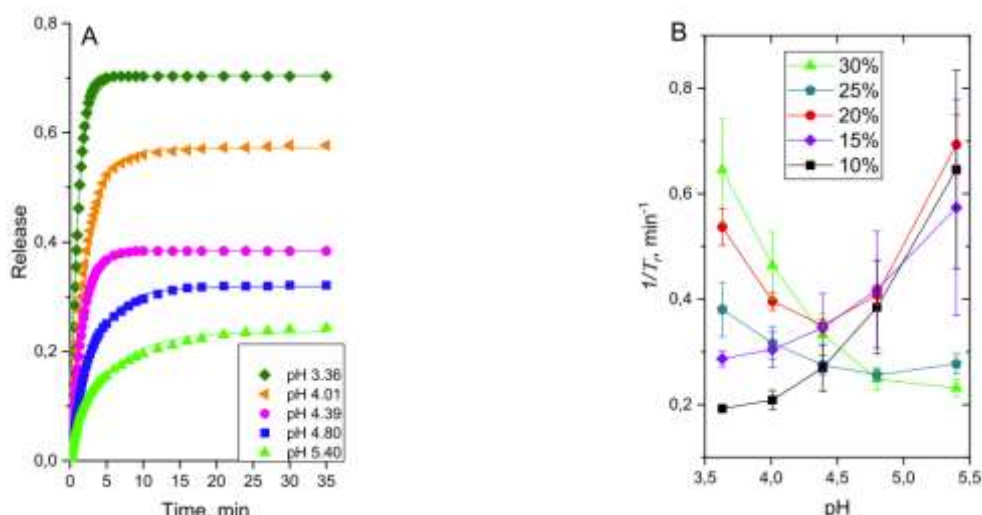


Figure 1. (A) Kinetic release curves for fliposomes 30% at different pH values. (B) Self-healing rate ($1/\tau_r$) dependence on pH.

REFERENCES

1. Zaborova O.V., Timoshenko V.A., Nardin C., Filippov S.K. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, *640*, 558-567.

This research was supported by the Russian Science Foundation № 18-73-00076.

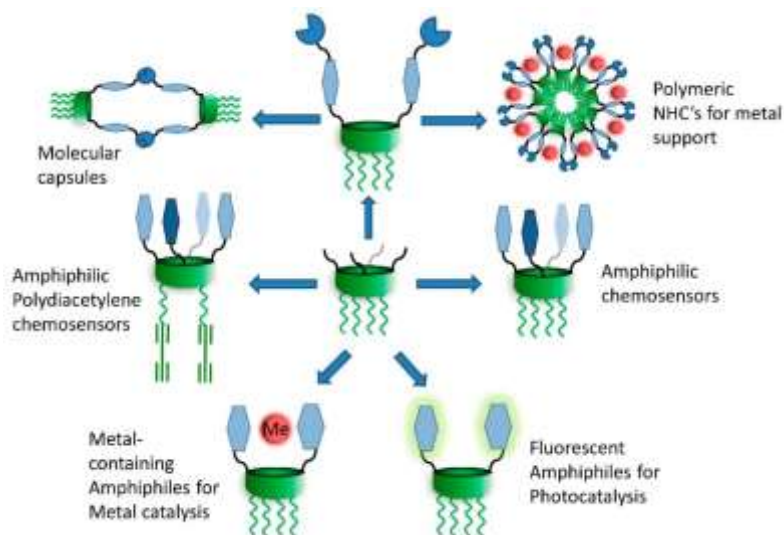
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АМФИФИЛЫ НА ПЛАТФОРМЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И КАТАЛИЗ

Бурилов В.А.¹, Миронова Д.А.¹, Султанова Э.Д.¹, Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² "Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
ultrav@bk.ru

Дизайн новых амфифильных синтетических рецепторов с высоким сродством 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 с использованием пошаговой селективной функционализации с использованием клик-химии. Полученные макроциклы успешно использованы для распознавания биологически значимых молекул в воде, подавая сигнал через вытеснение красителя или колориметрическую реакцию полидиацетиленовой матрицы. Кроме того, в работе реализован потенциал амфифильных каликсаренов с имидазолиевыми фрагментами в качестве предшественников для комплексов металл - N-гетероциклический карбен. Введение фрагментов красителя в амфифильное ядро открывает большие перспективы для использования таких систем и для фоторедокс-каталитических органических превращений в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №21-73-10062.

НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ: СИНТОНЫ И СКАФФОЛДЫ ДЛЯ ЗАДАЧ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ

Гржегоржевский К.В.¹, Деникаев А.Д.¹, Ионин С.А.¹, Боровых Д.В.¹, Прокофьева А.В.¹,
Тонкушина М.О.¹, П.А. Абрамов^{1,2}, П.С. Постников³, Н.С. Солдатова³

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, Мира 19

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия,
г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

³ Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30
kirillvalentinovich@urfu.ru sidorov@mgu.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ), в частности, кеплератного типа $\{Mo_{132}\}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, представляют собой наноразмерные объекты (2.5-3.0 нм в диаметре), поверхность которых может быть функционализирована как за счет нековалентных взаимодействий, так и за счет ковалентного прививания кремнийорганических линкеров [1] и координации специфических лигандов. Благодаря актам молекулярного распознавания на поверхности таких ПОМ возможно создания полифункциональных ансамблей для задач фотокатализа и биоприложений.

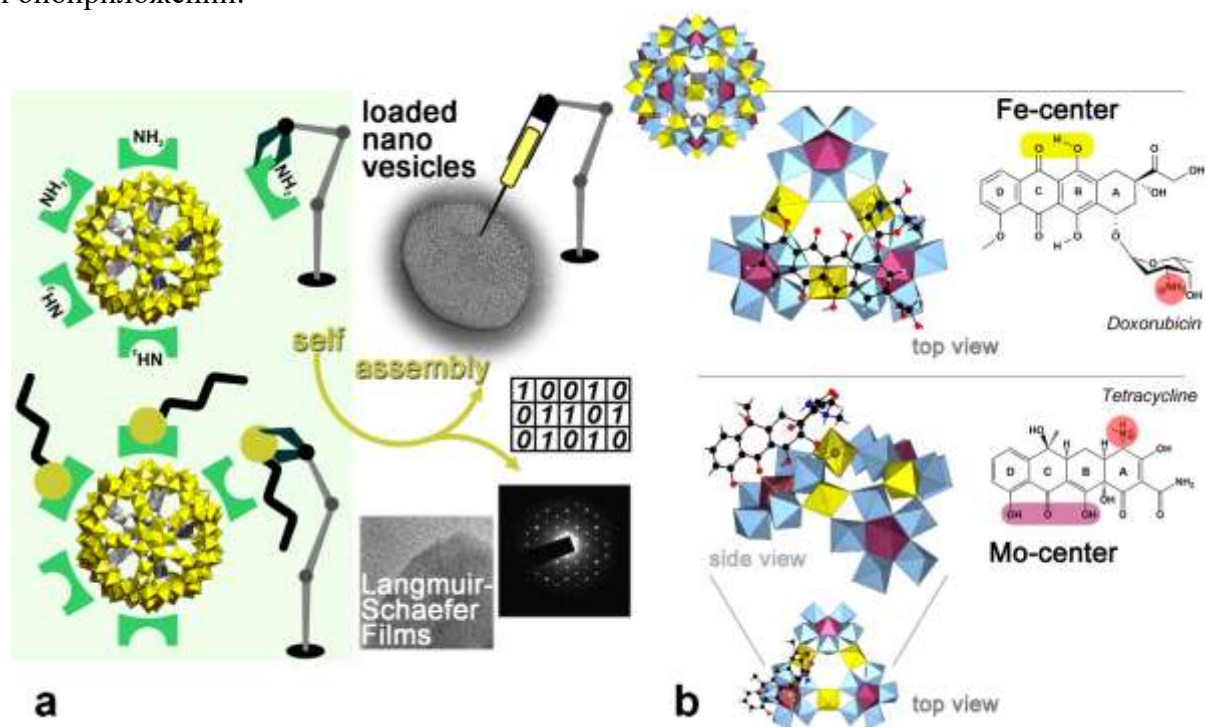


Рисунок 1. (а) – схематическое представление кеплерата $\{Mo_{132}\}$ в качестве синтона при создании нановезикул и упорядоченных пленок Ленгмюра-Шефера; (б) – иллюстрация актов молекулярного распознавания гостевых биоактивных молекул на поверхности кеплерата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grzhegorzhevskii K. V. et al. Inorg. Chem. Front. **2022**. Vol. 9, № 7. P. 1541–1555.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10158.

СОЗДАНИЕ НАНОНОСИТЕЛЕЙ В МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ

Зиганшина А.Ю.¹, Мансурова Э.Э.^{1,2}, Масленников А.А.², Шутова А.В.², Чудинов Н.Ю.², Антипин ИС.²

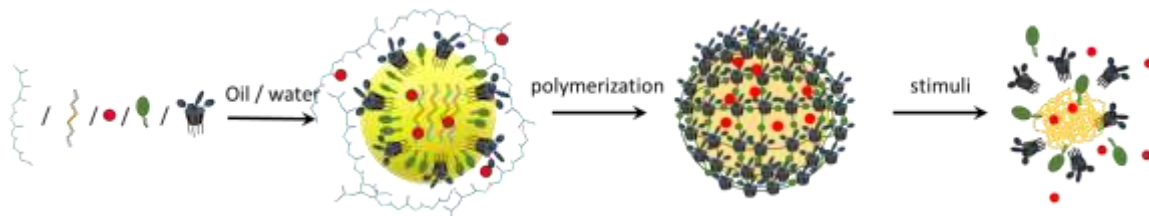
¹ *Институт органической и физической химии им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8.*

² *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.
az@iopc.ru*

В последние годы одним из самых динамично развивающихся направлений химической науки является работа над созданием наноносителей - наноразмерных систем, предназначенных для связывания, хранения и высвобождения различных субстратов [1]. Эти умные наноносители нацелены на применение в разнообразных областях: (а) в медицине – для точной визуализации патологий и целенаправленной доставки лекарств в нужные участки; (б) в сельском хозяйстве – для повышения эффективности пестицидов и доставки противоядий; и (в) в промышленности – для разработки новаторских каталитических систем, увеличения производственной эффективности и улучшения экологической обстановки [2].

Чаще всего для создания наноносителей используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). В водных средах они самоорганизуются в наноразмерные ансамбли. Недостатком применения ПАВ является ограниченный выбор соединений, проявляющих свойства ПАВ, а также их высокая цитотоксичность. Многообещающим подходом к созданию наноносителей является использование микроэмульсионной техники. Этот метод позволяет разрабатывать и синтезировать наноносители с контролируемым составом и морфологией, что значительно увеличивает их структурное разнообразие. При помощи микроэмульсий можно изменять параметры, отвечающие за эффективную загрузку субстратов и их контролируемую доставку, что расширяет возможности применения наноносителей в различных областях.

В презентации будут обсуждаться методы синтеза наноносителей в микроэмульсионной среде и их применение как для адресной доставки лекарств, так и для доставки антидотов при отравлениях пестицидами, и в создании каталитических систем. Кроме того, в презентации будут рассмотрены преимущества использования микроэмульсий в качестве среды для синтеза наноносителей, их влияние на инкапсулирование субстратов и на их активность и стабильность.



ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

23. Торчилин В. *Адв. Делив лекарств. Преподобный .*, 2006, 58, 1532–1555.
24. Чариу П.Л., Ортега-Ривера О.А., Штейнмец Н.Ф. *ACS Nano*, 2020, 14, 2678–2701.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-23-00381.

НЕКОВАЛЕНТНАЯ САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИБРИДОВ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА

Калинина М.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д.31к4

Гетерогенный фотокатализ - одно из ключевых направлений современной химической науки, связанных с поиском новых технологических решений, в том числе, в химической промышленности, основанных на альтернативных источниках энергии, в частности, энергии солнечного света. Развитие этого направления тесно связано с разработкой гибридных материалов, состоящих из органических хромофоров и неорганических полупроводников и способных к преобразованию энергии света, поглощаемой материалом, в химическую работу по генерации активных частиц и сопутствующих химических реакций. Нековалентная супрамолекулярная самосборка, сочетающая различные типы слабых взаимодействий и координационных связей, представляет собой удобный инструмент получения гибридных материалов, адаптируемый под состав и назначение конечной структуры без предварительной модификации неорганического компонента. Этот тип супрамолекулярной сборки особенно эффективен для комбинаторного дизайна материалов на основе макро- и полициклических хромофоров (например, порфиринов цинка или производных перилена-бис-имида) и двумерных неорганических матриц, таких, как оксид графена, сульфид молибдена, или слоистый гидроксохлорид европия(III)), позволяя варьировать функциональный отклик конечной фотокаталитической системы за счет варьирования сочетаний компонентов[1-3]. В докладе будут рассмотрены различные примеры систем, полученных с помощью комбинаторной самосборки, особенности их строения и условия для реализации управляемой фотокаталитической активности в таких материалах.

ЛИТЕРАТУРА

25. Sokolov, M. R., Enakieva, Y. Y., Yaprntsev, A. D., Shiryaev, A. A., Zvyagina, A. I., & Kalinina, M. A., *Adv. Func. Mater.*, **2020**, 30, 2000681.
26. Nugmanova, A. G., Safonova, E. A., Baranchikov, A. E., Tameev, A. R., Shkolin, A. V., Mitrofanov, A. A., Kalinina, M. A., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 579, 152080.
27. Sokolov, M. R., Tumbinskiy, K. A., Varlamova, E. A., Averin, A. A., Shkolin, A. V., Kalinina, M. A., **2023**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 49299-49311.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00095.

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТАХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ

Кискин М.А.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

mkiskin@igic.ras.ru

Интерес к материалам на основе координационных соединений, для которых реализуется бистабильность физических свойств, определяется фундаментальной и практической точками зрения, поскольку эти уникальные свойства могут быть использованы при разработке интеллектуальных материалов для хранения, обработки и передачи данных, в датчиках, электронных компонентах и т.д. Особое внимание привлекают системы, в которых реализуются магнитные эффекты, связанные с изменением спинового состояния (явление спин-кроссовера, спиновый переход, индуцированный переносом заряда, сверхобмен), наличием остаточной намагниченности, гистерезисом намагниченности, медленной магнитной релаксацией. Такие магнитные эффекты в кристаллах координационных соединений обусловлены широким спектром причин, включая электронное строение металлоцентра, координационное окружение атома металла и природа лигандов, эффекты упаковки, внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Например, настройка спинового состояния металлоцентра может быть определяться кристаллизацией металлокомплекса с участием галогенных связей, межлигандных π -стекинг взаимодействий, а также наличием водородных связей между лигандами. В ряде случаев эти спиновые переходы сопровождаются структурными фазовыми переходами, которые, как правило, обратимы и сопровождаются петлей термического гистерезиса и могут сопутствовать изменениям геометрии коронационного окружения металлоцентра, в том числе с разрывом связей металл-лиганд, силы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

В данной работе будут представлены результаты по изучению координационных соединений кобальта(II) с гексаметилендиамином, и определению роли эффектов кристаллической упаковки и структурных фазовых переходов на орбитальный угловой момент иона металла и/или магнитное упорядочение.

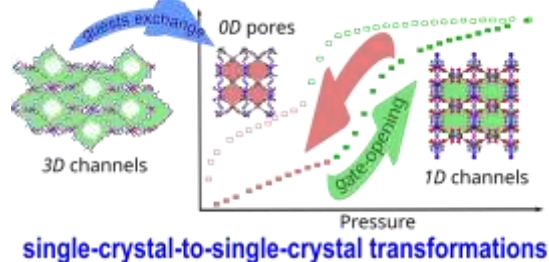
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХ ТИПОВ ЛИГАНДОВ — СТРУКТУРНО ЖЁСТКИХ И ГИБКИХ

Коваленко К.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, д.3.
k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

На данный момент, подавляющее большинство МОКП построено на основе структурно жестких ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов. Перспективными, но изученными в меньшей степени, являются лиганды, в структуру которых входят алифатические мостики, например *N,N*-донорные α,ω -бис(имидазолил)алканы, предающие лиганду и МОКП конформационную гибкость. Гибкость приводит к увеличению вариативности структур соединений, которые могут быть перспективными для сорбции и разделения газов и жидкостей [1], хранения субстратов, изучения фотофизических и других свойств. МОКП, на основе лигандов с длинной алкильного мостика 4–6 изучены наиболее хорошо, тогда как примеров МОКП с более короткими лигандами насчитывается лишь пару десятков. Нами были получены МОКП на основе гибкого 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (bmip) и различных структурно жестких карбоксилатов: изофталат, 2-нитро- и 2-бромтерефталат [2–4]. Гибкий *N,N*-донорный лиганд 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан представляет из себя высокоподвижный линкер, способный принимать различные конформации, его длина может варьироваться в широких пределах от ~ 5.5 Å до почти 9 Å. Конформационная лабильность лиганда обеспечивающим гибкость МОКП при замене гостей. Также важное значение имеет координационное окружение неорганических строительных блоков и способ координации карбоксилатных лигандов. Увеличение нуклеарности вторичных строительных блоков приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП, которые демонстрируют селективную адсорбцию и разделение газов.



ЛИТЕРАТУРА

1. К.А. Коваленко, А.С. Потапов, В.П. Федин. *Усп. хим.*, **2022**, 91(4), RCR5026.
2. P.V. Burlak, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin. *Russ J Coord Chem*, **2022**, 48(8), 504–509.
3. P.V. Burlak, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *Polyhedron*, **2022**, 222, 115880.
4. P.V. Burlak, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(44), 18087–18097.

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

СУБМИКРОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ «ОБЫЧНЫХ» РАСТВОРОВ: СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ВКЛЮЧАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ ХИМИЮ

Кононов Л.О.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991,
Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47
leonid.kononov@gmail.com, kononov@ioc.ac.ru*

За последние 20 лет хорошо установлено (см. обзор [1]), что большинство макроскопически гомогенных водных и неводных растворов разнообразных *низкомолекулярных* веществ неоднородно (структурировано) на нано- и мезо-уровне. В растворах присутствуют неоднородности («супрамеры» в нашей терминологии [2]) с характерным размером от ~1 нм до 10^2 – 10^3 нм. Наиболее вероятной причиной их устойчивости и вездесущности в настоящее время считается супрамолекулярная агрегация молекул растворенного вещества (и растворителя) на сольвофобных (микро)примесях [1, 2], неизбежно присутствующих хотя бы в следовых количествах в всех химических веществах.

Структурирование «обычных» растворов заставляет предполагать, что химические свойства растворенных веществ должны зависеть от структуры их растворов (см. обзор [2]). При проведении реакций в микрофлюидных условиях одним из эффективных способов модулирования структуры реакционного раствора является изменение режима течения потока, что, по-видимому, индуцирует дезагрегацию/перестройку супрамеров реагентов и, как следствие, приводит к изменению наблюдаемой реакционной способности реагентов и стереоселективности реакций (см. обзор [3]).

Недавно обнаруженный феномен (см. обзор [4]) «активного» образования нековалентных связей в микрофлюидных условиях, облегчающий самосборку новых супрамолекулярных архитектур, отличных от тех, которые образуются «пассивно» при реакции в колбе, также может быть связан с дезагрегацией/перестройкой супрамеров реагентов, индуцированной сдвиговым напряжением в потоке. Поэтому легкость супрамолекулярной сборки в потоке должна существенно зависеть от режима течения потока и, следовательно, от конструкции миксера/реактора и используемой скорости потока.

В докладе будут представлены собственные и литературные данные по изучению структуры растворов с помощью светорассеяния, поляриметрии, ИК-спектроскопии и химических реакций (в колбе/потоке). Особое внимание будет уделено обнаруженному в ходе наших исследований феномену существования «критических» концентраций, детектируемых как изломы на концентрационных зависимостях количественных характеристик физических свойств раствора и/или результатов химических реакций (выход, стереоселективность и др.) и разделяющих области концентраций с различной структурой раствора, для которых характерно образование супрамеров различного строения, и, значит, различающихся своими химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sedlák M. *Front. Soft Matter*, **2023**, 3, 1225709, DOI: 10.3389/frsfm.2023.1225709.
2. Kononov L.O. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 46718-46734, DOI: 10.1039/c4ra17257d.
3. Myachin I.V., Kononov L.O. *Inventions*, **2023**, 8, 128, DOI: 10.3390/inventions8050128.
4. Numata M., Kanzaki C. *Chem. Lett.*, **2023**, 52, 602-610, DOI: 10.1246/cl.230208.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Лобышев В.И.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1/2
lobyshev@yandex.ru*

Данное направление исследований было стимулировано изучением влияния малых и сверхмалых концентраций различных веществ, на биологические объекты, заключающегося в немонотонном ответе живого организма на монотонно уменьшающуюся концентрацию воздействующего агента. Этот феномен был объяснен стимулирующим действием вызывающих стресс веществ, но еще недостаточных для проявления вредных последствий, и назван гормезисом. В 1970-х годах появляется нарастающий поток работ в которых исследуется широкий диапазон концентраций биологически активных веществ на различные функции более простых модельных систем, где представление о гормезисе теряют смысл. Примером являются результаты эксперимента с двухоптимумным ответом степени ингибирования протеинкиназы С на концентрацию антиоксиданта α -токоферола [1]. Характерный признак этой зависимости состоит в наличии максимума при малых (сверхмалыми) концентрациях действующего вещества в области 10^{-14} М и «мертвой зоны», лежащей обычно в области $10^{-7} - 10^{-11}$ М. При повышении концентрации до 10^{-4} М появляется обычно наблюдаемый максимум активности. Нами было впервые показано неклассическое увеличение интенсивности флюоресценции дипептидов при концентрации около 10^{-7} М [2], а также выявлена высокая корреляция между интенсивностью флюоресценции растворов и спонтанной двигательной активностью пресноводных одноклеточных организмов в области $10^{10} \div 10^{-14}$ М в серии разбавленных растворов NaCl [3]. На более длинных рядах разбавлений диклофенака, сопровождающихся интенсивным перемешиванием, наблюдаются сложные немонотонные зависимости электропроводности от числа итерационных разбавлений даже в области «мнимые» концентрации, где понятие концентрации теряет смысл [4, 5]. В обсуждаемой проблеме существенную роль играют процессы самоорганизации в воде с участием активных форм кислорода, азота и присутствующих карбонатов [6]. Огромную роль в развитии данного направления сыграла группа исследователей под руководством акад. А.И. Коновалова, показавшая в ряду итерационных разбавлений большого количества веществ симбатные изменения различных физико-химических характеристик с образованием наночастиц в присутствии магнитного поля Земли [7]. Состав и структура наночастиц неизвестна до сих пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальмина Н.П., Мальцева Е.Л., Пынзарь Е.И., Бурлакова Е.Б. *Росс. Хим. Журн.*, **1999**, XLIII, 5, 55-63.
2. Лобышев В.И., Рыжиков Б.Д., Шихлинская Р.Э., и др. *Биофизика*, **1994**, 39, 4, 565-570.
3. Лобышев В.И., Томкевич М.С., Петрушанко И.Ю. *Биофизика*, **2005**, 50, 3, 464-469.
4. Lobyshev V.I. *Physics of Wave Phenomena*, **2021**, 29, 2, 98–101.
5. Lobyshev V.I. *Biophysical Reviews* **2023**, 15, 819-832.
6. Bruskov V.I., et al. *Physics of Wave Phenomena*, **2020**, 28, 2, 103–106.
7. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В. Коновалов А.И. *ДАН*, **2009**. 428, 2, 196-200.

РАЗБАВЛЕННЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Рыжкина И.С.

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

irina.s.ryzhkina@mail.ru

Рассмотрены результаты исследований, в которых на основе изучения комплексом экспериментальных методов установлены и описаны в терминах самоорганизации дисперсных систем ключевые физико-химические закономерности водных растворов биологически активных веществ (БАВ) низких расчетных концентраций, полученных методом десятичных разбавлений и выдержанных в условиях естественного и пониженного уровней внешних физических полей [1-8]. С помощью разработанного алгоритма выявлена взаимосвязь немонотонных когерентных концентрационных зависимостей размера, дзета-потенциала дисперсной фазы (наноассоциатов), интенсивности флуоресценции, УФ-поглощения, физико-химических характеристик и найденных с использованием экотоксикологических тестов биологических свойств разбавленных систем широкого ряда практически важных БАВ (лекарственных препаратов, регуляторов метаболизма, пестицидов). Согласованность немонотонного изменения параметров наноассоциатов и свойств систем в интервале низких концентраций дает возможность прогнозирования биоэффектов разбавленных систем БАВ на основе их физико-химического скрининга. Разработанный подход, обладающий интерпретационными и прогностическими возможностями, и установленные закономерности вносят вклад в научную базу, связанную с обоснованием немонотонных изменений свойств и выяснением механизмов влияния разбавленных систем БАВ и гипомангнитных условий на функционирование организмов, закладывает основу для новых технологий в медицине, сельском хозяйстве, охране экосистем и других областях жизнедеятельности человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. *Geochem. Int.*, **2014**, 52, 1207-1226.
2. Konovalov A., Ryzhkina I., Maltzeva E., Murtazina L., Kiseleva Yu., Kasparov V., Palmina N. *Electromagn. Biol. Med.*, **2015**, 34, 2, 141-146.
3. Ryzhkina I., Kiseleva Yu., Murtazina L., Kuznetsova T., Zainulgabidinov E., Knyazev I., Petrov A., Kondakov S., Konovalov A. *J. Environ. Sci.*, **2020**, 88, 177-186.
4. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Sergeeva S.Yu., Kostina L.A., Sharapova D.A., Shevelev M.D., Konovalov A.I. *Environ. Technol. Innov.*, **2021**, 101215.
5. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kostina L.A., Dokuchaeva I.S., Kuznetsova T.V., Petrov A.M., Konovalov A.I. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, 70, 8, 1499-1508.
6. Ryzhkina I., Murtazina L., Gainutdinov Kh., Konovalov A. *Front. Chem.*, **2021**, 9, 623860.
7. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kostina L.A., Sharapova D.A., Dokuchaeva I.S., Sergeeva S.Yu., Meleshenko K.A., Petrov A.M. *Nanomaterials*, **2022**, 12, 11, 1792-1807.
8. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Y.V., Sergeeva S.Yu., Ryzhkin S.A., Melnikov M.Ya. *Moscow University Chemistry Bulletin.*, **2023**, 78, 6, 314-323.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Соколов М.Н., Абрамов П.А., Коренев В.С.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
630090, Новосибирск, Москва, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3
caesar@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют из себя полиядерные соединения – на основе металл-оксидных каркасов, состоящие из десятков или сотен атомов переходных металлов и атомов кислорода. Хотя химия ПОМ традиционно является частью неорганической химии, есть много аспектов, которые связывают ее с супрамолекулярной химией. Даже такие классические структурные типы как с структуры Андерсона и Кеггина, можно рассматривать как продукты включения в кольцевые и сферические каркасы $(\text{MO}_3)_n$ ($n = 6, 12$) октаэдрических $\text{EO}_6^{X-}/\text{E}(\text{OH})_6^{X-}$ или тетраэдрических EO_4^{X-} анионных комплексов. Большой интерес представляют кольцевые и сферические ПОМ, способные выступать в качестве «хозяев» для включения различных «гостей» как за счет прямой координации, так и за счет более слабых элеткростатических и ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

В настоящем докладе будут рассмотрены следующие аспекты супрамолекулярной химии полиоксометаллатов:

- 1) Поведение анионов $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ в качестве макроциклических лигандов по отношению к некоторым катионам металлов;
- 2) Супрамолекулярная химия наноразмерных полимолибдатных «колес» $\{\text{Mo}_{154}\}$
- 3) Включение анионных «гостей» в сферические полости гигантских наноразмерных ПОМ со структурой кеплератов
- 4) Дизайн новых ПОМ со сферической и макроциклической структурой, включая гибридные халько-ПОМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moussawi M.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14376-14379.
2. Moussawi M.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12793-12803.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФАНОВ: САМООРГАНИЗАЦИЯ И БИМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Стойков И.И.¹

¹ *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
ivan.stoikov@mail.ru*

Дизайн полифункциональных макроциклов, способных распознавать биологически значимые субстраты, имеет важное значение для разработки стабильных биомиметических сенсоров, матриц аффинного разделения, новых поколений лекарств и программируемых интеллектуальных материалов. Создание функциональных наноразмерных систем, способных селективно взаимодействовать с целевыми субстратами, является одним из перспективных направлений современных исследований в супрамолекулярной химии. Как правило, такие системы образуются в результате супрамолекулярной самосборки синтетических строительных блоков, характеризующихся строго определенными размерами, формой и способностями к распознаванию.

На сегодняшний день наиболее перспективными макроциклическими соединениями являются циклофаны ((*тиа*)каликсарены, пилларарены), отличающиеся своими уникальными свойствами. Благодаря контролируемому размеру макроциклической полости и псевдо-полости, образованной протяженными заместителями, а также синтетической доступности пиллар[*n*]аренов и легкости их функционализации возможно получение целевых водорастворимых и нетоксичных макроциклов, способных комплиментарно взаимодействовать с биологическими субстратами. Конструирование подобных биосовместимых систем основано на селективности образования комплексов типа «гость-хозяин» макроциклического рецептора и биологического субстрата (витамины, белковые и пептидные терапевтические агенты, РНКазы), обладающих биологической активностью по отношению к злокачественным неоплазиям, низкой токсичностью и возможностью визуализации проникновения вещества внутрь клетки.

Были разработаны эффективные методы синтеза водорастворимых производных *тиа*каликс[4]арена в различных стереоизомерных формах, а также моно- и деказамещенных пиллар[5]аренов, которые позволили получить широкий спектр соединений, содержащих амидные, карбоксильные, аммонийные, лактидные, аминокислотные, тиоэфирные, фосфорсодержащие фрагменты, а также остатки природных аминокислот. Полученные соединения предложены в качестве компонентов стабильных самоорганизующихся супрамолекулярных систем, способных ингибировать холинэстеразу, связывать ряд катионов металлов, амины, гербициды, красители, биополимеры, а также лекарственные препараты с целью их направленного транспорта, увеличения продолжительности действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 21-73-20067.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И ПОЛИМЕРОВ

Терехова И.В.

*Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук,
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
ivt@isc-ras.ru*

Одной из актуальных проблем современной медицины является низкая эффективность и высокая токсичность большинства лекарственных веществ. Как правило, это обусловлено тем, что, с одной стороны, отсутствует адресная доставка активного фармацевтического ингредиента к биологическим мишеням и, с другой стороны, большинство лекарств имеют низкую растворимость в водных средах, что вынуждает использовать более высокие дозировки для достижения терапевтических концентраций и, как следствие, провоцирует проявление нежелательных побочных эффектов. Перспективным подходом к решению данной проблемы может быть применение систем доставки, которые в большинстве случаев представляют собой супрамолекулярные системы типа «гость-хозяин». Важно, чтобы системы доставки сочетали в себе биосовместимость и способность не только транспортировать молекулы лекарственного соединения, но и улучшать его фармакологически значимые свойства (растворимость, мембранную проницаемость, фармакокинетические показатели и т.п.), обеспечивать защиту от преждевременной деградации.

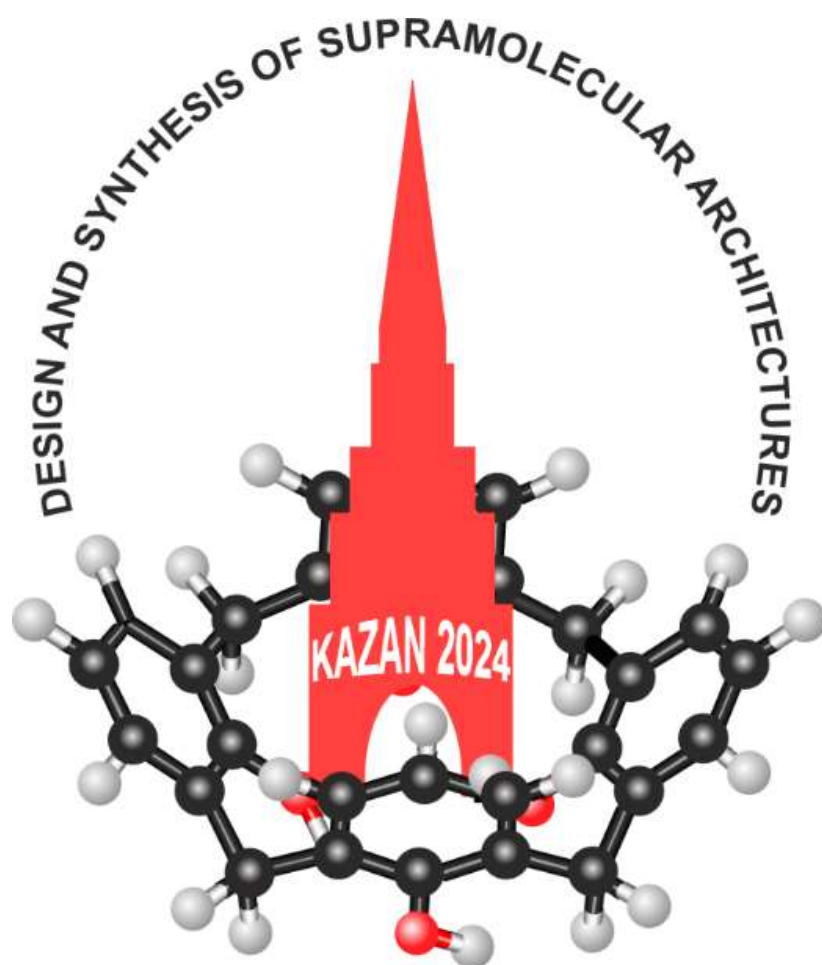
Из множества видов носителей наиболее популярными являются разрешенные для использования в фармацевтике циклодекстрины и полимеры, способные удерживать лекарственное соединение за счет специфических невалентных взаимодействий и в нужный момент высвободить его в биорелевантных средах. В рамках данного доклада будут рассмотрены следующие системы, разработанные для доставки лекарственных соединений, предназначенных для терапии аутоиммунных и онкологических заболеваний:

1) Металл-органические каркасы – пористые кристаллические структуры, построенные за счет координации биологически значимых катионов с гидроксильными группами циклодекстринов и способные сорбировать лекарства. При растворении в воде такие супрамолекулярные структуры распадаются, при этом лекарство переходит в раствор в виде комплексов включения с циклодекстринами, за счет чего удается существенно повысить растворимость, скорость растворения и биодоступность препарата.

2) Гидрогели полисахаридов, в которые лекарственное соединение иммобилизовано в виде комплексов включения с циклодекстринами, что позволяет достичь стабильности, терапевтически активной концентрации и контролируемого высвобождения лекарства.

3) Полимерные мицеллы на основе блок-сополимеров (плюроники), проявляющие селективность при солюбилизации лекарственных соединений, которая определяется количеством этиленоксидных и пропиленоксидных групп в полимерной цепи и индексом гидрофильно-липофильного баланса полимера.

Эффективность разработанных систем доставки продемонстрирована *in vitro* и *in vivo*.



**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ORAL PRESENTATIONS**

NEW ENERGY-RICH STATES OF NATIVE BETA-CYCLODEXTRIN

Gatiatulin A.K., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V.

*Kazan Federal university, 420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya-18
agatiatu@kpfu.ru*

Native cyclodextrins (CDs) are a class of cyclic oligosaccharides having molecular cavities. CDs are widely applied in pharmaceuticals, food industry, textiles and cosmetics because of their ability to encapsulate various guests into molecular cavity. The most widely used cyclodextrin is β -cyclodextrin (β CD), which accounts for about half of the pharmaceutical applications. The important property of cyclodextrins is their ability to solubilize poorly soluble drugs, which requires a cyclodextrin form with a high dissolution rate. This is a problem for β CD that has a relatively poor solubility and slow rate of dissolution in water. The increased dissolution kinetics can be achieved using the metastable polymorphic form of the substance. So, a search of high-energy polymorphic forms of β CD may be of practical importance.

The new-found polymorph III of β -cyclodextrin was prepared through endothermic transition by heating of the dried commercial form of β -cyclodextrin (polymorph I). The absence of chemical changes in β -cyclodextrin by this treatment was proved by its IR spectra and PXRD patterns after its hydration. Polymorph III has a triclinic cell with an essentially different packing than that of polymorph I. Polymorph III is energy-rich: the I \rightarrow III polymorphic transition has a positive enthalpy of +8 kJ mol⁻¹ and Gibbs energy of +4.7 kJ mol⁻¹ at 298 K. The dissolution of polymorph III in liquid water is 4.3 and 2.3 times faster than dissolution of polymorph I and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD), respectively, under the same conditions. Polymorph III dissolves in water vapors at the same humidity as the highly water-soluble HP β CD and has a higher affinity for water with a more negative hydration Gibbs energy than polymorph I. Thus, the new polymorph can be used for preparation of inclusion compounds in pastes or for a quick removal of undesirable compounds from water being a cheaper alternative to the chemically modified β -cyclodextrin.

The high activation energy of the polymorphic transition creates a possibility to stabilize the polyamorphism of β CD. The amorphization by ball milling of the polymorph III results in formation of a new polyamorph. This is the first evidence of polyamorphism for supramolecular host.

REFERENCES

1. Gatiatulin A.K., Balakhontsev I.S., Talashmanova S.M., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. New Polymorph of β -Cyclodextrin with a Higher Bioavailability. *Chemistry*, **2024**, 6, 51-61.

CONTROL OVER SPIN PROPERTIES OF FE(III)-BASED COMPLEXES VIA STRUCTURAL MODULATION OF LOWER RIM DISUBSTITUTED (THIA)CALIX[4]ARENE LIGANDS, BEARING SALICYLIDENEAMINE COORDINATING SITES

Strelnikova I.V.^{1,2}, Ovsyannikov A.S.^{1,2}, Islamov D.R.², Pyataev A.V.², Litvinov I.A.¹, Gubaidullin A.T.¹, Dorovatovskii P.V.³, Khamatgalimov A.R.², Gerasimova T.P.¹, 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, 420088, Kazan, Akademika Arbuzova str. 8, Russian Federation

²Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str., Russian Federation

³National Research Centre "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Acad. Kurchatov 1 Sq., Russian Federation

JStrelnikova@yandex.ru

In recent decades, there has been a growing interest in control over spin states of coordinative compounds based on Fe(III) cations because of their potential application in fields of molecular spintronics, memory and electronic devices, switches, sensors, etc. [1]. Configuring of properties metal-organic system can be achieved by targeted modification of organic ligand, which can lead to controlled distortion in coordination sphere of Fe(III) cations [2].

In this paper a series of new polydentate salen-type (thia)calixarene Schiff base ligands, adopted in *cone* conformation, differing by alkyl spacer length/flexibility and substituents at salicylideneamine fragments, have been synthesized and characterized. The structures of new Fe(III) complexes based on synthesized macrocyclic ligands have been established by single crystal X-ray diffraction. The influence of different structural parameters such as the nature of macrocyclic platform, length of alkyl spacer, presence of substituents at coordinating fragments on the structural motif obtained complexes was studied. The interplay between the ligand structure and spin properties of obtained dinuclear Fe(III) complexes was revealed using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy.



Figure 1. The studied (thia)calix[4]arene Schiff base ligands for Fe(III) ions spin properties regulation.

REFERENCES

1. K. Kaushik, S. Mehta, M. Das, S. Ghosh, S. Kamilya, A. Mondal. Chem. Com. 2023. 59(88), 13107-13124.
2. D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri. Coord. Chem. Rev. 2016, 313, 38-61.

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

INFLUENCE OF THE NATURE OF METAL AND LIGAND ON THE FORMATION OF CRYSTALS OF 3-ARYLIDENE-1-PYRROLINE COORDINATION COMPOUNDS

Voronina J.K.

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences
119071 Russia, Moscow, Leninskii prosp., 31
juliavoronina@mail.ru*

One of the most pressing problems of modern medicinal chemistry is the problem of drug resistance. The most reliable way to solve this problem today is to develop new drugs. In particular, the biological activity of coordination compounds has been actively studied recently. This is explained by the fairly easy adjustment of the properties of the resulting compounds by varying the nature and properties of the metal backbone and ligands - the building blocks of any coordination compound.

This work presents a study of the structure of coordination compounds with a new type of biologically active ligands – 3-arylidene-1-pyrrolines. Pyrroline derivatives are part of natural and synthetic biologically active compounds. In addition, compounds of this series are capable of inhibiting the formation of bacterial biofilms of the ESKAPE group of pathogens, which are characterized by increased resistance to antibiotics [1-3].

As a result of this work, a number of new complexes of Cu(II), Zn and Ag with arylidene pyrrolines and anions of various acids were obtained and analyzed. Thus, for copper complexes containing trifluoroacetate anion as an anionic ligand, the dependence of the structure of the complex on the substituent in the arylidene fragment of the pyrroline ligand was shown. In the case of replacing the anion with nitrate, there is no dependence on the N-donor and the structure of the complexes is determined by the presence of the nitrate anion itself and non-covalent interactions with its participation. It is interesting to note that in the case of zinc coordination compounds, the structure of the complexes is determined solely by the properties of the coordinating ion. A number of crystals of silver complexes with arylidene pyrroline derivatives containing nitrate anions in the outer sphere were also obtained. It has been shown that the structure of these complexes is determined equally by interactions involving silver ions, nitrate anions, and arylidene pyrroline ligands.

REFERENCES

1. A. V. Smolobochkin, A. S. Gazizov, A. S. Melyashova, J. K. Voronina, A. G. Strel'nik, et al. RSC advances, 2017, 7(80), 50955.
2. A. S. Melyashova, A. V. Smolobochkin, A. S. Gazizov, J. K. Voronina, A. R. Burilov, M. A. Pudovik. Tetrahedron, 2019, 75(47), 130681.
3. T. S. Rizbayeva, A. V. Smolobochkin, A. S. Gazizov, J. K. Voronina, V. V. Syakaev et al. The Journal of Organic Chemistry, 2023, 88(16), 11855.

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 23-13-00374.

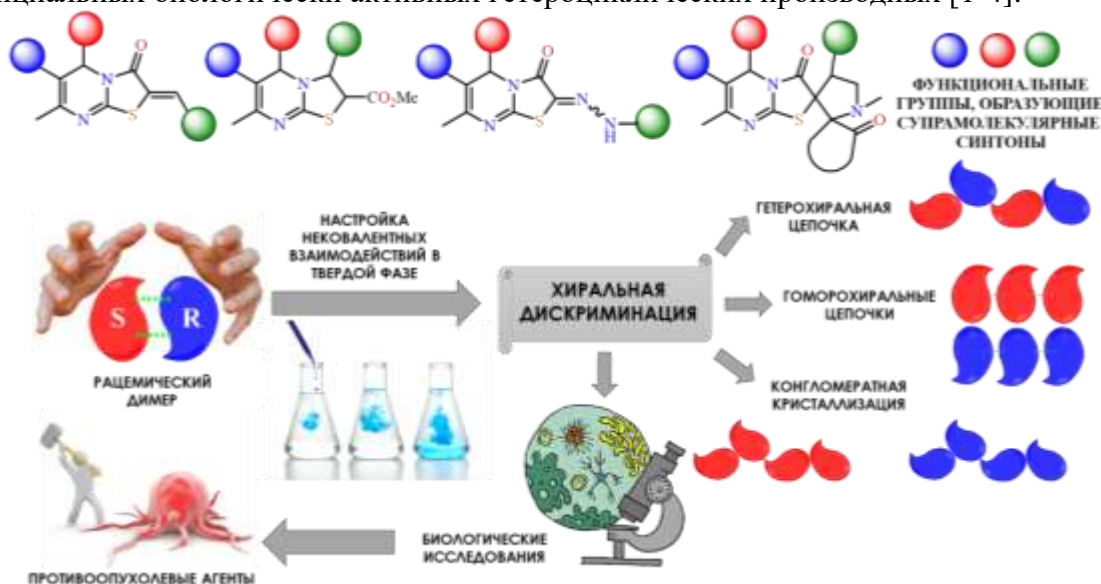
ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: НОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ХИРАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Агарков А.С.^{1,2}, Нефедова А.А.¹, Габитова Э.Р.^{1,2}, Мингажетдинова Д.О.²,
Кожихов А.А.¹, Овсянников А.С.², Литвинов И.А.², Волошина А.Д.², Соловьева С.Е.^{1,2},
Антипин И.С.^{1,2}

¹ 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

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
artem.agarkov.95.chem@mail.ru

В современной супрамолекулярной химии интерес к нековалентным взаимодействиям проявляется в экспоненциальном росте статей, содержащих термин “нековалентные взаимодействия”, опубликованных за последние несколько десятилетий. В докладе будут обсуждены методы получения ранее недоступных гетероциклических производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, а также успехи в создании иерархического подхода для настройки супрамолекулярных синтонов с целью реализации хиральной дискриминации потенциальных биологически активных гетероциклических производных [1-4].



ЛИТЕРАТУРА

1. Agarkov, A.S. et al. *Rus. J. Org. Chem.* 2023, **3**, 337-364.
2. Agarkov, A.S. et al. *Dokl. Chem.* 2022, **505**(2), 177-183.
3. Agarkov, A.S. et al. *Molecules.* 2022, **27**(22), 7747.
4. Agarkov, A.S. et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**(3), 2084.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аманова Н.Д.¹, Тураев Х.Х.¹, Махмудова Ю.А.²

¹ Термезский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Термез
amanova0176@gmail.com

В статье представлены физико-механические свойства серобетона на основе модификатора сера-ПЭМ (малеинангидрид и много атомный спирт). В исследованиях была разработана новая разновидность бетона. Этот инновационный бетон был произведен с использованием серо-ПЭМ-овой модификации и наполнительных компонентов. Изучены устойчивость бетона к замерзанию, долговечность, модуль упругости исследуемого серосодержащего бетона.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ВАЛЕНТНАЯ ТАУТОМЕРИЗАЦИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ

Аракчеев А.В.^{1,2}, Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Миусская площадь 9, 125047*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Ленинский проспект 31к4, 199071;
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В последнее время наблюдается большой интерес к изучению фоточувствительных молекулярных систем в связи с перспективами создания устройств записи и хранения информации высокой плотности. Подобные молекулярные системы включают в себя фотохромные соединения, способные к обратимому фотоиндуцированному изменению оптических свойств. В большинстве случаев изменение цвета таких молекул связано с фотоактивируемой структурной изомеризацией. На настоящий момент изучен лишь один класс соединений, в которых изменение оптических свойств под действием света обусловлено внутримолекулярным переносом электрона – это хиноновые комплексы кобальта [1].

В данной работе обнаружен и на примере комплексов самария и европия описан новый класс металлорганических соединений, способных к фотохромизму обусловленному фотоиндуцированным внутримолекулярным переносом электрона – краун-замещённые бис-фталочянидинаты лантанидов – Ln(R₄Pc)₂. Ранее было показано, что при формировании монослоёв исследуемых комплексов на поверхности воды в системе устанавливается редокс-изомерное равновесие $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)_2]^0 \leftrightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)]^0$, где форма с двухвалентным металлоцентром стабильна в разреженном монослое, а с трёхвалентным лантанидом – в плотноупакованном [2].

В настоящем исследовании показано, что при облучении монослоя Ln(R₄Pc)₂ в область полосы Core (около 370 нм) происходит редокс-изомеризация, аналогичная превращению комплекса при сжатии монослоя: $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)_2]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)]^0$. В свою очередь, в темноте или при облучении красным светом в область Q-полосы (около 680 нм) система претерпевает обратное превращение $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^\bullet)_2]^0$. Необходимо подчеркнуть, что кинетика фотопревращений зависит от плотности упаковки молекул в монослое, а также от конкретного иона лантанида. Факт редокс-изомеризации комплекса зарегистрирован с помощью UV-Vis спектроскопии поглощения и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Изучены особенности поведения супрамолекулярного ансамбля на твёрдой подложке при осуществлении переключений под действием света. Изменения физико-химических характеристик плёнок при фотоиндуцируемой редокс-изомеризации зарегистрированы с помощью UV-Vis спектроскопии, потенциометрии и метода поверхностного плазмонного резонанса. Продемонстрирована обратимость таких изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sato O., Cui A., Matsuda R., Tao J., Hayami S. Accounts of chemical research. **2007**. 40. 361-369.
2. Shokurov A. V., Kutsybala D.S., Martynov A.G., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A. Yu., Zaytseva A.V., Novikov D., Arslanov V.V., Selektor S.L. Langmuir. **2020**. 36. 1423-1429.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00037

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ: ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВА К ПЛОТНОЙ УПАКОВКЕ

Бакиров А.В.^{1,2}, Щербина М.А.^{1,3}, Миленин С.А.^{1,4}, Музафаров А.М.^{1,5}, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701

⁴Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, пр. Ленина, 125, Тула, Тульская обл., 300026

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334

bakirov.artem@gmail.com

Карбосилановые дендримеры высоких генераций проявляют свойства как макромолекул, так и наночастиц и позволяют моделировать сложную задачу упаковки мягких квазисферических объектов в хорошо организованную трехмерную структуру, что является фундаментальной проблемой современной физики. В работе предложен оригинальный подход к кристаллизации дендримеров высоких генераций с использованием процедуры отжига в парах растворителя [1,2]. Кроме того, выявление общих особенностей мезофаз, образующихся в дендримерах нескольких генераций, включая образование плотноупакованной кубической FCC и переходов из примитивной кубической ВСС в FCC, позволяет понять и выявить общие свойства процесса кристаллизации, происходящего в результате нарушения симметрии.

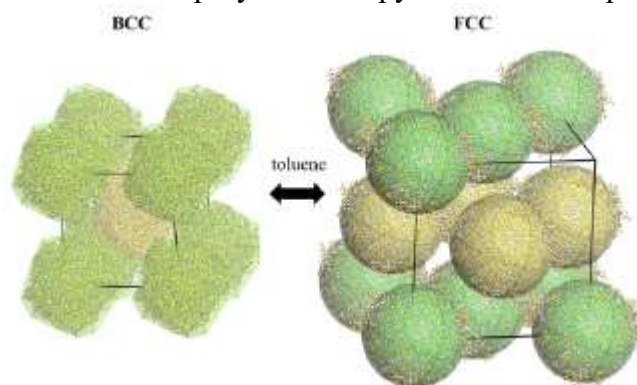


Рисунок 1. Схема фазового перехода при отжиге в парах толуола дендримера G6.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Bakirov, E. A. Tatarinova, S. Milenin, M. A. Shcherbina, A. Muzafarov and S. N. Chvalun, Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations // *Soft Matter*, 2018, 14, 9755-9759, DOI: 10.1039/C8SM02145G
2. Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Milenin S.A., Tatarinova E.A., Buzin A.I., Muzafarov A.M., Chvalun S.N. Crystallization of high-generation carbosilane dendrimers: from space filling to dense packing // *Macromolecules* 2023 DOI: 10.1021/acs.macromol.3c02115

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20236-П.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Брусницын Д.В.¹, Рамазанова А.Н.¹, Медянцева Э.П.¹, Зиганшин М.А.¹, Семенова С.А.¹, Журавлева Ю.И.¹, Мустафина А.Р.², Елистратова Ю.Г.², Соколов М.Н.³

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук", Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, д.8.

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.3.
brussman@mail.ru

Кластерные комплексы переходных металлов привлекают интерес исследователей благодаря наличию полезных свойств, в частности использование в качестве антимикробных агентов, контрастных реагентов, а также в катализе.

Актуальность работы связана с тем, что отсутствуют литературные данные использования гексамолибденовых кластерных комплексов переходных металлов в составе модификаторов поверхности электродов в биосенсорах.

В рамках работы исследовано электрохимическое поведение кластерных комплексов молибдена в составе различных многокомпонентных супрамолекулярных систем на основе силикатных наночастиц, оксида графена и хитозана, нанесенных на поверхность планарного графитового электрода.

Для визуализации электрохимического поведения наночастиц кластерных комплексов молибдена применяли вольтамперометрические методы. При разработке модификаторов проводили варьирование среды путем изменения рН и подбора оптимальной концентрации кластерных комплексов молибдена. Установлено, что не только структура кластерных комплексов молибдена, в частности, природа апикальных лигандов, но и способ нанесения кластеров на поверхность наночастиц оказывает влияние на потенциал пика наночастиц, приводя к его сдвигу в диапазоне от 400 до 800 мВ на фоне фосфатного буферного раствора рН 7.5. Спектроскопия электрохимического импеданса позволила выбрать модификаторы на основе кластерных комплексов молибдена с наименьшими значениями сопротивления переноса электрона.

Размер наночастиц кластерных комплексов молибдена, шероховатость поверхности и их распределение на электроде изучено атомно-силовой микроскопией.

Супрамолекулярные системы наночастиц кластерных комплексов молибдена дают стабильный электрохимический сигнал, что может быть использовано при разработке высокочувствительных и селективных иммунохимических способов для анализа содержания лекарственных препаратов и их метаболитов в медико-биологических объектах.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ «ХОЗЯИН-ГОСТЬ» АЗОМЕТАЦИКЛОФАНОВ С КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ГИПОКСИИ В КЛЕТКАХ

Габдрахманова Ф.Б.¹, Чурбанова Е.С.^{1,2}, Игнатъева Е.А.², Парфенов А.А.¹,
Клешнина С.Р.¹, Миронова Д.А.², Бурилов В.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Ф 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.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

kleo-w@mail.ru

На сегодняшний день онкология является одним из наиболее опасных заболеваний для жизни и здоровья человека. Важным отличительным признаком микроокружения опухоли является гипоксия. Снижение концентрации кислорода в гипоксических опухолевых клетках приводит к повышению активности восстановительных ферментов. Восприимчивость азосвязи к восстановлению азоредуктазой легла в основу разработки методов визуализации гипоксии. В данной работе предложен подход, который заключается в разработке супрамолекулярных систем, основанных на взаимодействии хозяин-гость между азопроизводным метациклофана и красителем. Комплексообразование с азопроизводным приводит к тушению флуоресценции красителя. В условиях гипоксии азогруппы макроцикла восстанавливаются до аминогрупп, что приводит к высвобождению красителя и восстановлению интенсивности флуоресценции (рис. 1).

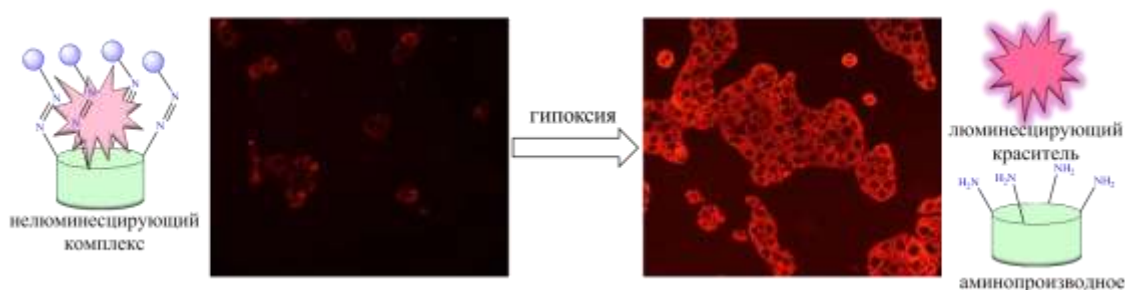


Рисунок 1

Для реализации данного подхода был осуществлен синтез лигандов на основе трех макроциклических платформ: каликс[4]арена [1], тиакаликс[4]арена [2,3] и [1.1.1.1]метоциклофана, содержащих азогруппы на верхнем и нижнем ободах. Методами ¹H ЯМР-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии установлено образование комплексов «хозяин-гость» полученных азопроизводных с родаминами В, 6G и 123. Методом конфокальной микроскопии была исследована возможность восстановления азосвязей в условиях гипоксии на клетках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mironova D., Burilov V., Galieva F. et al. *Molecules*, **2021**, 26(18), 5451.
2. Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z. et al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.
3. Gabdrakhmanova F.B., Churbanova E.S., Khalifa M.A. et al. *Molbank*, **2023**, 1, 1570

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00138.

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМОРФОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Габдулхаев М.Н.¹, Зиганшин М.А.¹, Горбачук В.В.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
tuhammet.gabdulhayev@mail.ru

Число возможных полиморфов для целевого соединения заранее не известно, хотя есть попытки расчетного прогнозирования их структур. Обнаружение полиморфов с наибольшей энергией метастабильных полиморфов является нетривиальной задачей, поскольку такие полиморфы способны легко переходить в более стабильные формы под действием относительно слабых внешних факторов. Метастабильные полиморфы обладают большей биодоступностью и проявляют большую биологическую активность из-за их повышенной кинетики растворения. При этом скрининг метастабильных полиморфов требует применения сложных процедур с перебором большого количества вариантов условий приготовления. [1].

Цель настоящей работы заключается в разработке способа скрининга метастабильных форм лекарственных веществ фенилбутазона и капецитабина. Эти лекарственные вещества так или иначе применяются в твердом виде, следовательно, необходимо контролировать образование желаемой полиморфной модификации и знать о кинетике и термодинамике полиморфных превращений, а также о возможных реакциях при процедурах перекристаллизации.

Для фенилбутазона и капецитабина скрининг и приготовление метастабильных форм проводился с применением в качестве основного метода – насыщения твердого образца лекарственного вещества парами различных растворителей в бинарных системах «твердый хозяин – парообразный гость» и в тройных – «сольват + пары второго гостя». В ходе выполнения работы предложен эффективный способ приготовления метастабильных полиморфов фенилбутазона и капецитабина. Определены истинные температура и энтальпия плавления полиморфов, а также установлены термодинамические взаимоотношения (монотропные или энантиотропные) полиморфов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gataullina K.V., Buzyurov A.V., Gerasimov A.V., Gatiatulin A.K., Ziganshin M.A., Schick C., Gorbachuk V.V. *Cryst. Growth Des.*, **2023**, 23, 7109-7118.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания проект № FZSM-2023-0020 в сфере научной деятельности.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]/\text{Al}(\text{OH})_3$

Гостева А.Н.¹, Семушина Ю.П.¹

¹ *Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева 184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул.Академгородок, д. 26а.
angosteva@list.ru*

В ходе термического разложения ДКС могут выделяться побочные токсичные газообразные вещества, например, синильная кислота HCN. Также порой термолиз требует большого количества времени, что ведет к затратам энергии и газа (при работе в проточном реакторе). С помощью гидротермальной обработки можно не только снизить отрицательный эффект от перечисленных факторов, но получить вещества с новыми физико-химическими свойствами (химическим и фазовым составом) еще до стадии термолиза.

В данной работе исследовали термолиз с предварительной гидротермальной обработкой двойной комплексной соли (ДКС) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, а также этого ДКС, нанесенного на подложку из $\text{Al}(\text{OH})_3$.

При проведении динамического термического анализа в токе воздуха и аргона было обнаружено, что остаток от прокаливания у ДКС и композиции ДКС+алюмогель, подвергнувшихся автоклавированию, ниже, чем для не обработанных. Вероятно, это можно объяснить тем, что в процессе обработки происходит разрушение ДКС и координированные лиганды частично переходят в жидкую фазу.

Предварительное автоклавирование полностью изменяет ход процесса термолиза и фазовый состав конечных продуктов и в токе воздуха, и в токе аргона. Так, без обработки в автоклаве в среде аргона была получена смесь CoFe , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , на воздухе - CoCo_2O_4 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , тогда как после обработки: в аргоне - магнетит и/или CoFe_2O_4 , Co_3O_4 , Co^0 , а на воздухе - рентгеноаморфная фаза (РА), Fe_2O_3 , Co_3O_4 .

Для образца $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]+\text{Al}(\text{OH})_3$ уже после автоклавной обработки без термолиза был получен продукт состава: РА, $\text{AlO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Дальнейший термолиз, вне зависимости от типа атмосферы, приводит к получению продуктов одинакового состава РА, Fe_2O_3 , Co_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №24-29-20076.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ И РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ

Гуськов В.Ю.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 420076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д.32.
guscov@mail.ru

Хиральность в n-мерном пространстве это невозможность наложения одного объекта или набора объектов на его зеркальное изображение движениями в этом пространстве. Почти всегда, когда специалисты в области химии говорят о хиральности, подразумевается молекулярная хиральность как наличие асимметрического атома углерода. Однако случаев асимметрии намного больше. Она существует на всех уровнях иерархии материи: у субатомных частиц, супрамолекулярных структур, растений и даже галактик.

В случае супрамолекулярной хиральности элемент асимметрии формируется из нескольких молекул или ионов, расположенных в пространстве определённым несимметричным образом. Такой вид хиральности встречается у различных двумерных супрамолекулярных структур с хиральной группой орнамента, спиралевидных супрамолекулярных образований, биологических полимеров, а также энантиоморфных кристаллов. В большинстве случаев супрамолекулярная хиральность возникает путём самосборки молекул с асимметрическим атомом углерода. Однако встречаются случаи и отсутствия молекулярной хиральности в системе с асимметрией на супрамолекулярном уровне. Возникает вопрос, может ли такой объект – супрамолекулярная структура или энантиоморфный кристалл – индуцировать хиральный сдвиг на молекулярном уровне? Ответ на данный вопрос помог бы пролить свет на причины оптической чистоты ключевых биополимеров.

Первыми обнаружили подобный переход Пензейн и Шмидт в 1969 году на примере достижения энантиомерного избытка (*ee*) при получении хиральных веществ из оптически активного кристалла ахирального 4,4-диметилхалкона. В дальнейшем было выполнено более 200 подобных синтезов. В 2000-2010-х годах группой К. Соаи была открыта способность таких кристаллов направлять реакцию пиримидин-5-карбальдегида с диизопропилцинком на получение одного из энантиомеров с высоким *ee*. Таким образом, способность объектов с супрамолекулярной хиральностью индуцировать «обычную» хиральность в молекулах установлена достоверно. Однако остаётся непонятным механизм индуцирования.

Поскольку реакция Соаи гетерогенная, то возможной причиной индуцирования хиральности являются процессы при адсорбции на поверхности. Нашей научной группой было обнаружено различие величин адсорбции энантиомеров на поверхности кристаллов с супрамолекулярной, но не молекулярной хиральностью. Было показано, что различие в адсорбции наблюдается только в области высоких заполнений поверхности, когда на поверхности формируется слой энантиомера. Таким образом, распознаваемым объектом в случае систем с супрамолекулярной хиральностью может служить только схожий по размерам адсорбционный слой, но не единичная молекула.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10079

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИАМИНОКИСЛОТЫ КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Джужа А.Ю.^{1,2}, Коржикова-Влах Е.Г.^{1,2}

¹ Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26.

² Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31
polinadzuzha@mail.ru

В настоящее время остаётся актуальной задача разработки систем доставки лекарств, способствующих повышению эффективности действия препарата и реализации подходов пролонгированного и адресного высвобождения лекарственного вещества. Кроме того, поскольку появляются новые подходы лечения различных заболеваний, а также растёт круг потенциально применимых в терапии веществ, важным направлением разработок являются системы для комбинированной доставки, позволяющие сочетать различные по природе и спектру действия вещества.

Синтетические биоподобные (со)полимеры аминокислот, характеризующиеся способностью к деградации в среде организма, а также возможностью дополнительной функционализации макромолекул за счет модификации боковых функциональных групп (со)полимера, представляют интерес в области разработки носителей для лекарственных веществ. Сочетание в структуре макромолекулы гидрофильных и гидрофобных аминокислотных звеньев позволяет получать амфифильные полиаминокислоты, способные формировать наночастицы в водных средах. Вариация природы звеньев в сополимере позволяет проводить инкапсулирование лекарственных веществ различной природы в формирующиеся наноразмерные структуры. Направленный дизайн состава сополимеров на основе аминокислот обуславливает их потенциал для конструирования современных систем доставки лекарств, включая комбинированные системы доставки цитостатиков и генов.

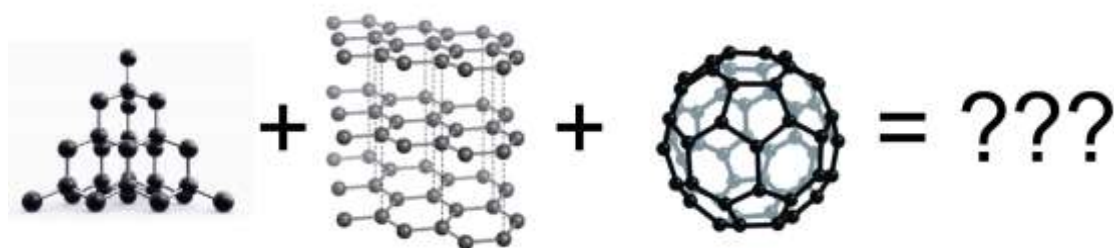
В настоящей работе были синтезированы амфифильные сополимеры на основе поли(α ,L-глутаминовой кислоты) и поли(α ,L-лизина), модифицированных остатками различных гидрофобных и основных аминокислот, а также D-глюкозамином. Определены составы сополимеров, получены данные о физико-химических характеристиках и биологических свойствах формирующихся частиц. На основе модифицированной поли(глутаминовой кислоты) были получены системы доставки паклитаксела и иринотекана, а на основе модифицированного поли(лизина) – системы доставки паклитаксела и миРНК. Изучены закономерности загрузки и высвобождения лекарственных веществ из формирующихся наночастиц, а также данные о стабильности инкапсулированных форм в условиях хранения. Кроме того, проведена биологическая оценка эффективности действия полученных систем *in vitro* в сравнении с коммерчески доступными агентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20104) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (РЦ Методы анализа состава вещества, Развитие молекулярных и клеточных технологий и Магнитно-резонансные методы исследования).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Жеребцов Д.А.¹, Сенчурин В.С.¹, Раджакумар К.¹, Найферт С.А.¹, Осипов А.А.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный университет", 454080, Россия, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, д. 76.
zherebtcovda@susu.ru



Рассмотрены известные и гипотетические кристаллические формы углерода. Приведены литературные примеры полученных регулярных 2D пленок новых форм углерода. Обсуждены варианты перехода от 2D к 3D формам. Проведены аналогии со структурами металл-органических и ковалентных органических каркасов (MOF и COF).

Показано, что гипотетические формы углерода очень близки по топологии к уже полученным MOF и COF (Рис. 1). Проблемы MOF и COF: не устойчивы ко многим средам (кислоты, щелочи, вода), не устойчивы к нагреванию (превращаются в аморфный углерод). Кроме того, большинство не электропроводны, их кристаллы малы по размеру (низкая растворимость).

Рассмотрены диацетилены как перспективные соединения, способные в кристалле образовывать полимеры с раскрытием тройных связей. Описаны наши эксперименты с термолизом полициклических ароматических соединений и диацетиленов.

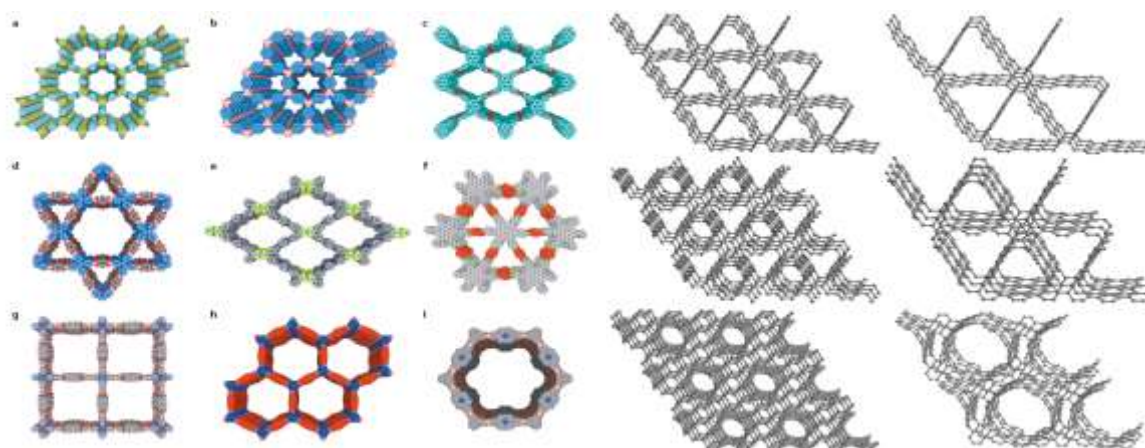


Рисунок 1. Примеры COF и гипотетических форм углерода [1, 2]

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang, N., Wang, P., Jiang, D. *Nat Rev Mater* **2016**, *1*, 16068.
2. Беленков Е.А., Али-Паша В.А. *Кристаллография*, **2011**, *56(1)*, 13-18.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00045.

О КОНТРОЛЕ ЧИСТОТЫ ВОДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДЫ ТИПА I И ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Курьяков В.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем нефти и газа российской академии наук, 119333, Россия, г. Москва, ул. Губкина, д.3.
Vladimir.kuryakovv@ipng.ru*

Вода является неотъемлемым ресурсом, необходимым для поддержания жизни и развития человечества. Ее чистота играет критическую роль в обеспечении здоровья людей, сохранении экосистем и поддержании промышленных процессов. Важен контроль чистоты воды при ее использовании в научных исследованиях, особенно, в тех, где наблюдаемые эффекты слабо проявляются и требуют высокочувствительных методов исследований, а также при синтезе наночастиц и исследованиях процессов кристаллизации.

В лабораторных условиях при помощи специальных систем очистки воды можно получать воду первого типа чистоты, которая характеризуется высоким удельным сопротивлением (не менее 18 МОм·см) и данный параметр экспериментально контролируется. При этом контроля за содержанием наноразмерных примесей в получаемой воде чаще всего нет и чистая по такому параметру, как проводимость, вода в действительности может содержать достаточно большое количество наноразмерных примесей.

Метод ультрамикроскопии [1] и прибор NP Counter («НП ВИЖН», Россия) на основе данного метода позволяет визуализировать отдельные частицы в жидкости с размером до 10-20 нм, а специализированное программное обеспечение позволяет подсчитать их и определить концентрацию частиц в образце.

В работе экспериментально показано, что вода, соответствующая по проводимости воде первого типа, полученная на приборах очистки воды с обратным осмосом, в зависимости от состояния системы фильтров может содержать до 10^7 шт/мл наноразмерных частиц.

Исследована эффективность очистки воды шприцевыми фильтрами 0.45 мкм, 0.22 мкм и 0.1 мкм. Методом ультрамикроскопии проведены измерения численной концентрации наноразмерных примесей в воде после нескольких циклов фильтрации воды через шприцевые фильтры.

Для гомогенизации образцов в лабораторных условиях применяется ультразвуковое (УЗ) диспергирование. При этом из-за эффекта кавитации частички материала, из которого сделан ультразвуковой зонд, погружаемый в образец, и частички материала стенок сосуда, в котором происходит диспергирование, могут попадать в образец. В работе методом динамического рассеяния света и методом ультрамикроскопии показано, как меняется средний размер частиц и их концентрация в образце воды в зависимости от времени воздействия УЗ диспергирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.03.2024).

МОНО- И ДИФЕНАНТРЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА(II), ОБРАЗУЮЩИЕ УСТОЙЧИВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК МОНОАТОМНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Лимарев И. П.¹, Теплоногова М. А.¹, Котцов С. Ю.¹

¹Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Limarev.1995@mail.ru

Нуклеофильным замещением моно- и дихлоросодержащих клатрохелатных предшественников [1] под действием анионных производных соответствующих *S,N*-нуклеофилов, генерированных *in situ* в присутствии триэтиламина как органического основания, по схеме 1 были получены моно- и дизамещенные рёберно-функционализированные клатрохелаты железа и кобальта(II), содержащие терминальный(-е) полиароматический(-е) фенантренильный(-е) фрагмент(-ы). Их состав и строение установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА.

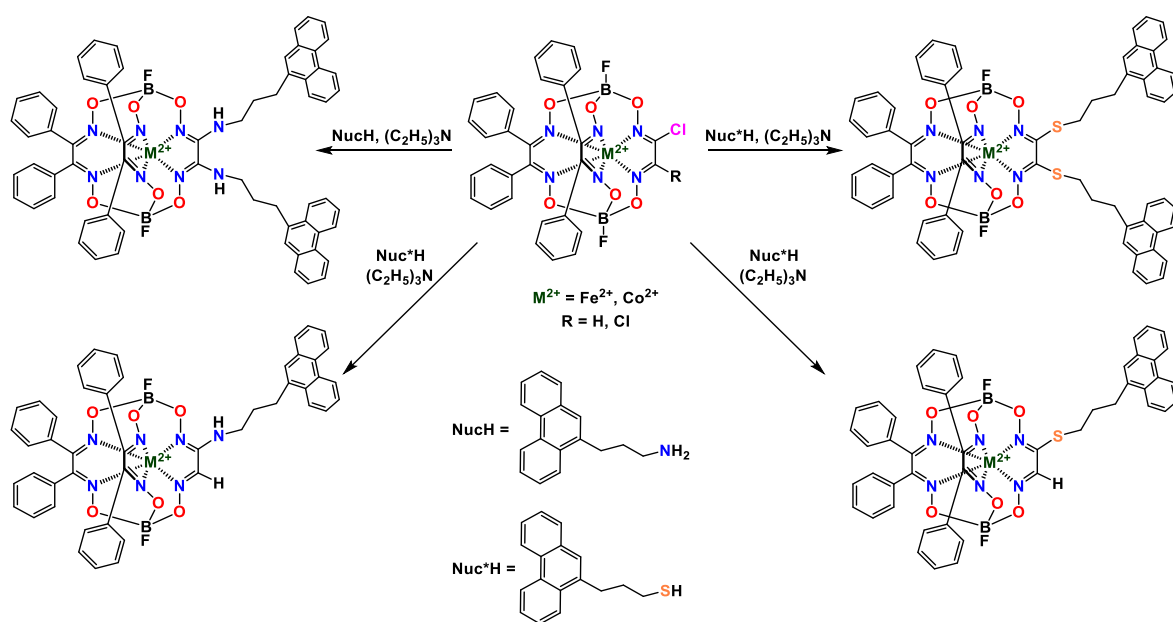


Схема 1

Была изучена физическая адсорбция полученных перспективных электрокатализаторов реакции выделения водорода $2H^+/H_2$ на поверхность углеродных носителей с высокой удельной площадью поверхности (активированный уголь, восстановленный оксид графена и углеродная бумага), являющихся катодными материалами в полупромышленных генераторах высокочистого водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-20145).

1. Я.З.Волошин, И.Г.Белая, Р.Кремер, *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*, Springer Граница, Москва, 2019

МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОЛЕЦ {Zn₁₂}: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А.: Дыбцев Д.Н., Федин В.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д.3.
lysova@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой относительно новый, но быстро развивающийся класс неорганических материалов, состоящих из ионов или кластеров металлов, соединенных между собой мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур, способных сохранять свою развитую поверхность после удаления гостевых молекул растворителя, занимающих поры каркасов после синтеза. Благодаря своей перманентной пористости МОКП рассматриваются как потенциальные адсорбенты, сенсоры на различные, в том числе вредные, вещества, гетерогенные катализаторы и носители и т.д.

В данной работе получены две серии МОКП на основе карбоксилатных колец {Zn₁₂}, связанных дикарбоксилатными мостиками и молекулами 1,4-диаза[2.2.2]бициклооктана в трехмерные структуры с микроканалами (серия НПС-10, [7]) или мезополостями (серия НПС-20, [8]). Внутренний размер колец {Zn₁₂} может быть изменен или же их поверхность может быть функционализована путем варьирования природы используемого в синтезе гликоля, входящего в структуру координационного полимера и декорирующего внутренний периметр карбоксилатных колец, что влияет на свойства получающихся МОКП.

Соединения были использованы для адсорбции и разделения смесей легких насыщенных углеводородов - компонентов природного, сланцевого и попутного нефтяных газов (метана, этана, пропана) [9], легких насыщенных и ненасыщенных углеводородов (этана и этилена, этана и ацетилен, пропана и пропилен), легких ненасыщенных углеводородов (этилена и пропилен – продуктов процесса МТО (“Methanol-to-olefins”)), летучих органических веществ (бензола, циклогексана и ксилолов) [10], показав высокие значения адсорбционной емкости, высокие факторы адсорбционной селективности и возможность легкой регенерации адсорбентов без ухудшения их адсорбционных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

7. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* **2019**. V. 141. № 43. P. 17260. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08322>.
8. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2020**, 59, 20561.
9. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 53, 139642.
10. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Fedin V.P., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, 328, 111477.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №23-13-00310.

СИНТЕЗ АЗИДОВ И АЛКИНОВ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ СО СВОБОДНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТРИАЗОЛОВ, БИСКАЛИКСАРЕНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Макаров Е.Г.¹, Исакова З.Э.¹, Миронова Д.А.¹, Билукова И.М.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия
Email: EgGMakarov@kpfu.ru

На сегодняшний день реакция азид-алкинового циклоприсоединения является актуальным направлением исследования современной органической химии. Синтез макроциклических прекурсоров «клик-химии» на основе (тия)каликс[4]аренов открывает возможность введения функциональных фрагментов в их структуру в мягких условиях, а так же получения бис-, трис- и мультикаликсаренов. Наличие свободного нижнего обода в молекулах, в свою очередь, способствует их последующей ковалентной или ионной модификации с получением различных материалов.

В результате данной работы была разработана методика (рис. 1) получения моно- **1**, ди- **5,6** и тетраазид **8,9** производных (тия)каликс[4]аренов со свободными гидроксильными группами. Так же была сформулирована стратегия синтеза тетраалкинил содержащих макроциклов **11,12**. На основе макроцикла **1** с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения была продемонстрирована возможность получения биспроизводных каликс[4]аренов, соединенных этиленгликолевыми линкерами различной длины **2-4**; на основе азидов **5** и **8** были получены водорастворимые каликсарен-арилтриазолы **7,10**, содержащие разное количество амино-групп, способные эффективно связывать молекулы ДНК тимуса теленка и проявлять цитотоксические свойства относительно аденокарциномы молочной железы, при этом сохраняя инертность к нормальным клеточным линиям человека.

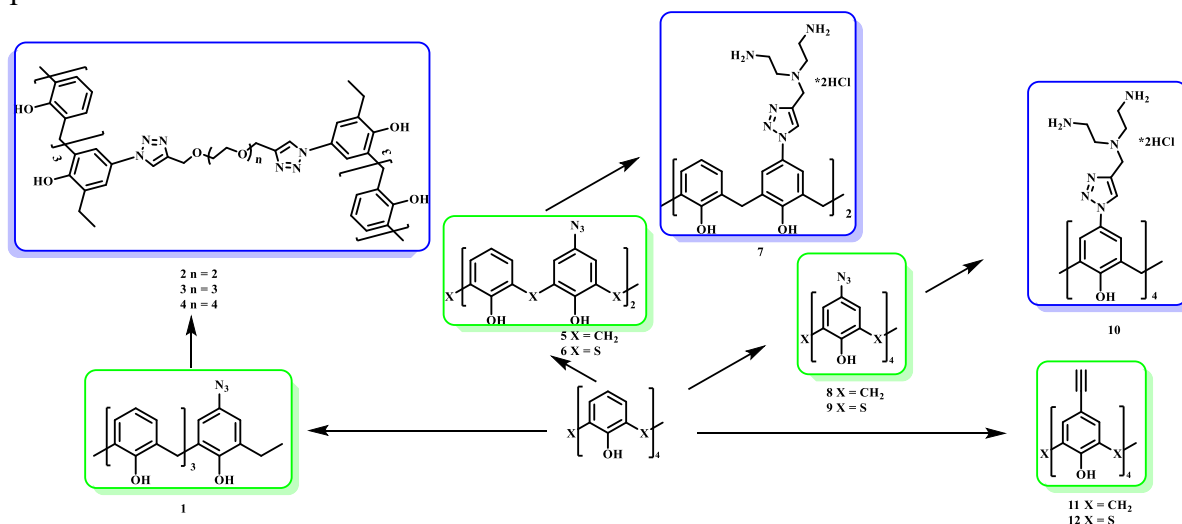


Рис. 1. Синтез прекурсоров «клик-химии» и их производных на платформе (тия)каликс[4]аренов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10062.

КОВАЛЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ННС КАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ – НОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ D-МЕТАЛЛОВ

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

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
DAMironova@kpfu.ru

Идея создания супрамолекулярных капсул, способных стабилизировать наночастицы металлов, а также включать водонерастворимые субстраты и проводить традиционные органические превращения в водных средах, привлекает большое внимание исследователей. Несмотря на то, что в последние десятилетия достигнут значительный прогресс в создании контролируемых нанопространств с желаемой морфологией и стабильностью, исследований, связанных с синтезом ковалентно сшитых каликсареновых капсул для применения в катализе, немного. А работ, связанных с получением ковалентно сшитых капсул на основе амфифильных ННС-лигандов, способных координировать металлы и проявлять каталитическую активность, не представлено. Использование амфифильных каликсаренов с имидазолиевыми фрагментами, выступающими в роли ННС лигандов хелатного типа, открывает большие перспективы для получения новых металлокомплексных капсул для эффективного катализа.

В ходе работы получены новые амфифильные капсулы на основе азид- и алкин-содержащих каликс[4]аренов, которые использованы для стабилизации наночастиц Pd в водных средах. Изучена каталитическая активность и селективность полученных капсул со стабилизированными наночастицами Pd в различных органических реакциях (реакция Сузуки-Мияуры, реакции Хека и реакции Соногаширы) в водной среде.

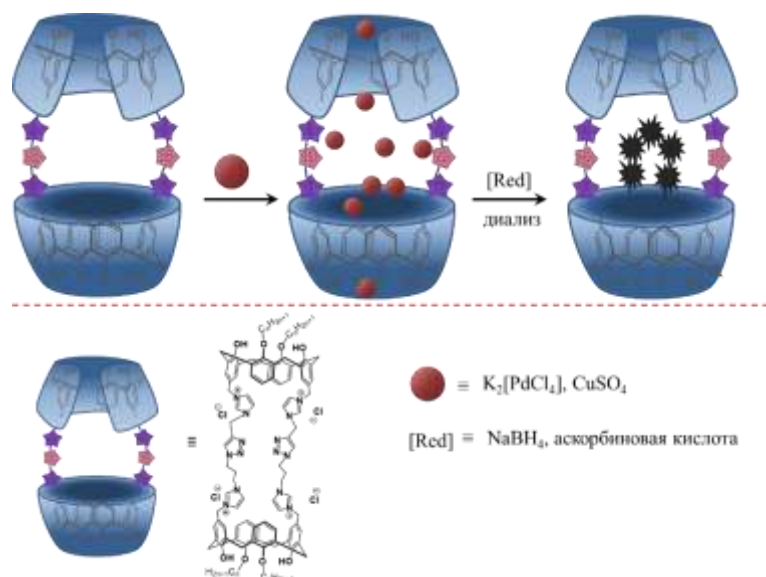


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00291, <https://rscf.ru/project/23-23-00291/>.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ 3d-4f КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ: НАСТРОЙКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Николаевский С.А., Кискин М.А., Еременко И.Л.

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

Поиск новых и оригинальных синтетических подходов к получению гетерометаллических координационных соединений является одной из актуальных задач современной координационной химии.

Комплексы, содержащие два и более металлов различной электронной структуры характеризуются уникальными магнитными, люминесцентными и/или каталитическими свойствами, а также считаются перспективными стехиометрическими предшественниками для получения неорганических гетерометаллических соединений путем термического разложения.

Доклад посвящен синтезу, особенностям структуры, люминесценции, а также магнитного поведения комплексов M(II)-Ln(III) (M(II) = Zn, Co) на основе анионов пивалиновой, 1-нафтойной, 1-нафтилуксусной, 2-фурановой и 4-бифенилкарбоновой кислот. Эти соединения преимущественно представлены двумя структурными типами – трёх- (M₂Ln) и четырехъядерными комплексами (M₂Ln₂). В качестве вспомогательных лигандов L использовались разнообразные производные пиридина [1], P-донорные лиганды [2], а также N-гетероциклические карбены [3].

Квантовые выходы ряда соединений Zn-Ln (Ln(III) = Eu, Tb) превышают 60% [4]. Комплексы Co-Ln обладают нетривиальными магнитными свойствами, включая поведение по типу молекулярных магнитов [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Goldberg, M. Kiskin, O. Shalygina et al. *Chem. Asian J.*, **2016**, *11*, 604-612.
2. S.A. Nikolaevskii, D.S. Yambulatov, J.K. Voronina et al. *ChemistrySelect*, **2020**, *5*, 12829-12834.
3. S.A. Nikolaevskii, P.A. Petrov, T.S. Sukhikh et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, *508*, 119643.
4. S.N. Melnikov, I.S. Evstifeev, S.A. Nikolaevskii et al., *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 13349-13359.
5. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, S.A. Nikolaevskii et al., *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 14261-14270.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ФЕРМЕНТОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИМЕДИЦИНСКИЕ НАНОУСТРОЙСТВА

Паширова Т.Н.^{1,2}, Шайхутдинова З.М.^{1,2}, Татаринов Д.А.¹, Маланьева А.Г.², Васильева О.С.², Богданов А.В.¹, Ахунзянов А.А.², Габдулхакова А.Г.², Мифтахова Р.Р.², Миронов В.Ф.¹, Массон П.²

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

e-mail: tatyana_pashirova@mail.ru

Создание искусственных систем, имитирующих клетки и клеточных моделей направлено на исследование биокаталитических внутриклеточных процессов в строго контролируемой среде и ограниченном пространстве и прояснения проблемы происхождения жизни на Земле. Кроме того, данные исследования актуальны для разработки эффективных функциональных нанороботов и наномашин применяемых в медицине, экологии и промышленности [1]. Герметично упакованные нанороботы - нанореакторы (nR) представляют собой стабильные биодоступные наночастицы с диаметром не выше 100 нм хотя бы по одному из измерений, окруженные проницаемой для реагентов мембраной и содержащие один или несколько типов ферментов и кофакторов, осуществляющие одиночные или каскадные линейные или циклические связанные реакции в ограниченном объеме. nR нашли применение для прецизионной хирургии, лечения онкологии, воспалительных заболеваний, а в последнее время и для детоксикации и снижения химиотоксичности [2]. Работы нашей группы направлены, на применение нанотехнологических подходов, основанных на методах и приемах супрамолекулярной химии в синтезе наночастиц различной морфологии и состава для нейтрализации токсинов *in vivo*. В полимерные наночастицы различной природы были инкапсулированы ферменты - мутанты фосфотриэстеразы из архей *Saccharolobus solfataricus* и грамотрицательных бактерий *Brevundimonas diminuta*, обладающие высокой скоростью разложения фосфорорганических соединений, в частности параоксона. Установлена высокая *in vivo* протективная эффективность nR при подкожном введении мышам параоксона. Сдвиг ЛД₅₀ составляет от 8 до 23 раз, в зависимости от структуры полимера [3,4]. Наблюдалось отсутствие поведенческих и физиологических изменений животных, однако в некоторых случаях - присутствие антител и иммунной реакции организма. В настоящее время проводится оптимизация дизайна нанореакторов для повышения стабильности, эффективности капсулирования, увеличения времени пребывания в кровотоке и предотвращения иммунного ответа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elani Y., *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2021**, 60(11), 5602-5611.
2. Pashirova T.N. et al. *Acta Naturae*, **2023**, 15(1), 4-12.
3. Pashirova T. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 19241.
4. Pashirova T. et al., *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24(21), 15756

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-14-00155.

СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Прудченко А.П.¹, Полякова О.Ю.¹, Протасевич Ю.С.¹

¹*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
283048, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г. Донецк, ул. Розы
Люксембург, д. 70
prudchenko.a@yandex.ru*

Данная работа находится в русле огромного количества исследований, связанных с разработкой эффективных методов синтеза различных углеродных наноматериалов (УНМ), таких как наноуглерод, графит, углеродные нанотрубки (УНТ).

Нами в рамках макрокинетического подхода проведены исследования по определению основных факторов, влияющих на производительность темплатного синтеза углерода в процессе осаждения из газовой фазы (CVD и CCVD процессы) и качество получаемых УНМ. Установлено, что в некаталитическом процессе углерод и носитель (темплат) образуют углерод – минеральный комплекс в виде твердого раствора внедрения, в котором углерод стабилизирован кристаллической решеткой «хозяина» – темплата и находится в рентгеноаморфном состоянии. В то же время, в процессе удаления темплата углерод вступает в процесс спонтанной самосборки с образованием супрамолекулярных структур (малослойных «графенов», графита, «нанопомпонов» и др.).

Для проведения синтеза и исследования УНТ нами разработана методика получения металлоксидных катализаторов (МОК) методом полимеризованных комплексных предшественников, который предполагает стадию предорганизации структуры катализатора. Метод позволяет равномерно распределять частицы катализатора по поверхности и в объеме носителя, снизить насыпную плотность, повысить удельный выход УНМ. Установлено, что основными факторами, влияющими на удельный выход и качество УНТ являются элементный состав МОК и природа носителя катализатора. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что накопление наноуглерода (НУ), как продукта некаталитического CVD процесса, происходит не на поверхности носителя, а на поверхности УНТ с образованием супрамолекулярного комплекса УНТ – НУ, что представляется вполне возможным, если учитывать их структурную подобность. Впрочем, не исключено, что образование такого супрамолекулярного комплекса происходит не в процессе нуклеации и роста углеродных нанотрубок и графита, а на стадии выделения углеродного продукта в результате спонтанной самоассоциации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства», FRES-2023-0006.

ПЕРСПЕКТИВА СОЗДАНИЯ И АНАЛИЗ БИОДОСТУПНЫХ ФОРМ МЕЛАНИНА ИЗ ЛИШАЙНИКА *CETRARIA ISLANDICA* (L.) ACH

Рассабина А.Е., Хабибрахманова В.Р., Хайруллина А.Ф., Минибаева Ф.В.

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

AERassabina@yandex.ru

Лишайники представляют собой симбиотические ассоциации гриба (микобионта) и водоросли/цианобактерии (фотобионта), которые обладают высокой устойчивостью к действию неблагоприятных условий окружающей среды. Данная стрессовая устойчивость обуславливается наличием в них широкого ряда вторичных метаболитов, которые оказывают защитное действие. В настоящее время вторичные метаболиты лишайников применяются в качестве лекарственных препаратов, обладающих ранозаживляющей, антиоксидантной и иммуномодулирующей активностью [1]. Одним из перспективных малоизученных вторичных метаболитов лишайников является темный пигмент меланин, выделенный из лишайника *Cetraria islandica* (L.) Ach.

Меланин, являясь природным полимером фенольной и индол-хиноидной природы, обладает сложной нерегулярной структурой [2] и может проявлять биологическую активность без проявления токсичности. С помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии в меланине, экстрагированном из *C. islandica*, установлено наличие гидроксильных и карбоксильных функциональных групп. Методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) установлено, что частицы меланина имеют гидродинамический радиус в среднем 120-200 нм. Нами показано, что меланин из лишайников экстрагируется в виде меланиновых ассоциатов с полисахаридами и белками, которые могут влиять на его физико-химические свойства. Выявлена сорбционная активность меланина в отношении ионов Cu^{2+} и синтетических красителей. Методами ИК и диэлектрической спектроскопии доказана водоудерживающая способность меланина, что в значительной степени определяется химическим строением самого меланина и морфологией его супрамолекулярных агрегатов. Выявлена антиоксидантная активность с помощью восстановления радикала ДФПГ и анализа Fe^{2+} -хелатирующей активности. В результате доказанной нами биологической активности меланина лишайника *C. islandica* представляется перспективным создание и использование биодоступных форм меланина или меланиновых ассоциатов для адресной доставки и воздействия на специфические мишени для эффективной антиоксидантной и сорбционной терапии при различных патологических состояниях.

Таким образом, создание и детальное исследование биодоступных форм меланиновых ассоциатов из лишайника *C. islandica* может способствовать разработке в будущем технологий создания на их основе высокоэффективных биологически активных добавок и новых лекарственных средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Y., Wang M., Xu B. *J. Funct. Foods*, **2021**, 80, 104283.
2. Solano F., *New J. Sci.*, **2014**, 2014, 498276.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-14-00327.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ РЕКООРДИНАЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ БИС(АЗА-18-КРАУН-6)СОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОНОВ С КАТИОНАМИ ЭТИЛАММОНИЯ

Старостин Р.О.^{1,2}, Фрейдзон А.Я.¹, Громов С.П.^{1,2}, Мельников М.Я.²

¹ Центр фотохимии, КК “Кристаллография и фотоника”.

² Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

E-Mail: star.roman-96@yandex.ru

Бис(азакраун)содержащие кетоцианиновые красители получили широкое распространение в качестве оптических сенсоров, благодаря способности давать оптический отклик при связывании неорганических и органических катионов [1]. Большое влияние на спектральные свойства супрамолекулярных металлокомплексов кетоцианиновых красителей оказывает фотоиндуцируемая рекоординация катионов [2]. Однако до сих пор не был изучен вклад рекоординации в фотофизику кетоцианиновых красителей с катионами аммония.

В данной работе при помощи методов DFT и TDDFT были смоделированы структура и свойства комплекса бис(18-азакраун-6)содержащего кетоцианинового красителя с катионами этиламмония (Рис. 1).

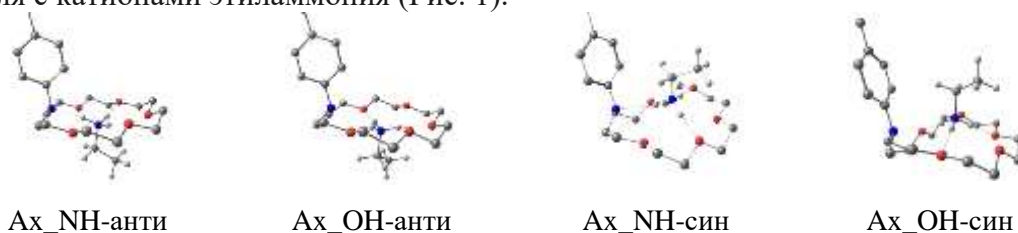


Рис. 1. Механизм комплексообразования

Обнаружено четыре типа конформаций. При связывании катион аммония может координироваться по атомам N и O макроцикла (NH), либо только по атомам O макроциклического лиганда (OH). Оба эти варианта могут сочетаться с ориентацией хромофорной группы и катиона аммония по одну или по разные стороны относительно полости макроцикла. Образование анти-конформеров, где краун-эфирный атом азота исключен из цепи сопряжения, приводит к сильному гипсохромному сдвигу полосы поглощения. Спектры поглощения син-конформеров мало отличаются от спектра свободного красителя, поскольку краун-эфирный атом азота остается в цепи сопряжения.

В основе процесса фотоиндуцируемой рекоординации лежит переход между коротковолновой и длинноволновой формами, который сопровождается изменением типа координации катиона при сохранении аксиальной конформации ионофора (Ax). Изученный механизм может быть полезен при разработке прототипов молекулярных фотопереключаемых устройств

ЛИТЕРАТУРА

1. Fomina M.V., Kurchavov N.A., Freidzon A.Ya., Nuriev V.N., Vedernikov A.I., Strelenko Y.A., Gromov S.P. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **2020**, *402*, 112801.
2. Volchkov V.V., Khimich M.N., Melnikov M.Ya., Egorov A.E., Starostin R.O., Fomina M.V., Gromov S.P. *Mendeleev Commun.*, **2023**, *33*, 380-383.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-13-00064.

УПРАВЛЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ СЕКТОРООБРАЗНЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ ЗА СЧЕТ ИНКРЕМЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МОНОДЕНДРОНА

Ступников А.А.^{1,2,3}, Бакиров А.В.^{2,3}, Щербина М.А.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{2,3}

¹Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,
Москва, Россия, 119571, Проспект Вернадского, д. 86

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,
123182, пл. ак. Курчатова, д. 1

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия, 119607, ул. Профсоюзная, д. 70
gnubio@ya.ru

Секторообразные дендроны на основе бензолсульфоновой кислоты представляют собой перспективный класс самоорганизующихся органических соединений с богатым фазовым многообразием. Посредством инкрементного изменения различных частей монодендрона возможно влиять на характеристики образуемых мезофаз. Так, например изменяя длину алифатических окончаний в цезиевых 3,4,5-трис(алкилокси)бензолсульфонатах от 6 до 12 метиленовых единиц можно изменять размер ионного канала в колончатой упорядоченной фазе от 0.9 – 1.15 нм[1], а увеличение размера катиона от Li⁺ к Cs⁺ для 2,3,4-трис(алкилокси)бензолсульфоната способствует переходу от кубических фаз к колончатым[2].

В данной работе показано как изменяется фазовое поведение секторообразных 3,4,5-трис(алкилокси)бензолсульфонатов при изменении размера противоиона в фокальной группе (Cs⁺, N(CH₃)₄⁺, N(C₂H₅)₄⁺, N(C₄H₉)₄⁺) а также длины алифатических окончаний от 6 – 18 метиленовых единиц.

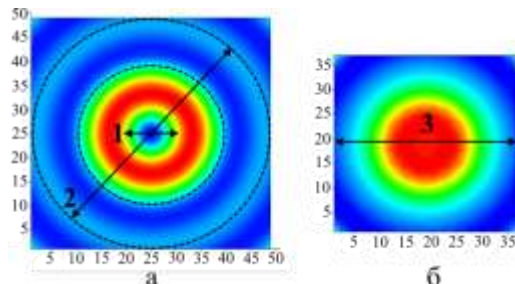


Рисунок 1. Распределение электронной плотности для упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) колончатых фаз 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоната цезия, 1 – диаметр канала, 2, 3 – внешние диаметры, размерности представлены в ангстремах

ЛИТЕРАТУРА

1. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yan L., Beginn U., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Self-Assembling of Tapered Benzenesulfonate Based Dendrons with Bulky Aromatic Focal Groups // *Mend. Commun.* – 2015. Vol. 25. PP. 142-144
Stupnikov, A. A.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Beginn, U.; Möller, M.; Chvalun, S. N. The Effect of Aliphatic Chain Length on the Self-Assembly of Wedge-Shaped Cesium 3,4,5-Tris(Alkyloxy)Benzenesulfonates. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2023**, 8 (2), 181–188.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №19-73-20236-П.

РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕН-КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ-137 ИЗ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ СРЕД

Тимошенко В.В.¹, Мальцева Т.В.¹, Острась А.С.², Смирнов И.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

²Научно-образовательный центр инфохимии Университета ИТМО, Российская Федерация, 191002, Санкт-Петербург, Ломоносова, д. 9
v.v.timoshenko@spbu.ru

Среди широкого спектра методов разделения и выделения радионуклидов в радиохимической промышленности особое место занимает жидкостная экстракция. Огромное многообразие супрамолекулярных соединений зарекомендовали себя как перспективные экстрагенты и нашли применение при переработке высокоактивных отходов (ВАО) в частности для выделения цезия-137 и стронция-90 [1, 2]. Отдельно стоит выделить краун-эфиры, каликсарены и их гибридные производные.

В рамках данной работы были исследованы новые экстракционные системы на основе хорошо зарекомендовавшего себя полифторированного разбавителя – БК-1 (бис-(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат) и различных каликсарен-краун-эфиров (КА-КЭ), в том числе двух наиболее часто использовавшихся, по литературным данным (КК-1, КК-2) и двух ранее не описанных в литературе (КК-3, КК-4) Рис. 1.

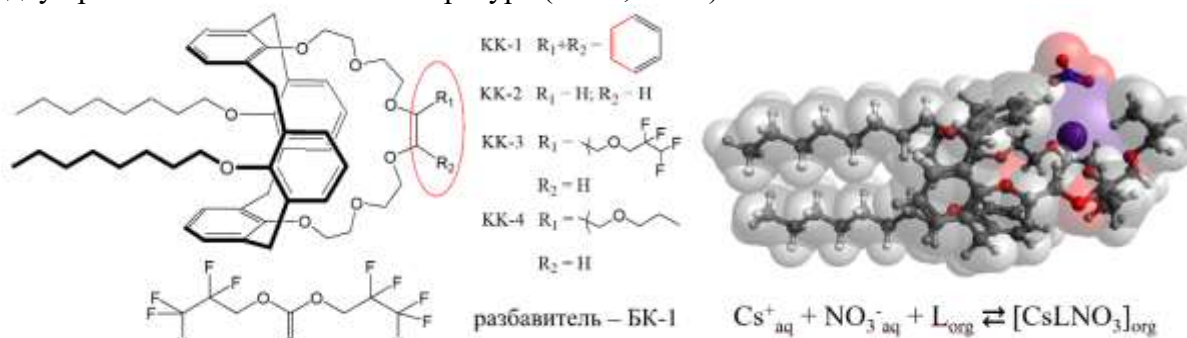


Рис. 1. Структуры синтезированных экстрагентов и разбавителя БК-1. Пример комплекса бис(октилокси)каликс[4]арен-(н-пропокси)метилкраун-6 (КК-4) с нитратом цезия.

Выявлены основные факторы, влияющие на эффективность экстракции и химическую устойчивость к 3 М HNO_3 . Показано, что практически все КА-КЭ эффективно извлекают цезий-137 из кислых и солевых сред уже при концентрации 0,001 М. Определены основные физико-химические свойства: растворимость в (БК-1), в воде, в 3 М HNO_3 . Проведено сравнение свойств КА-КЭ и традиционного экстрагента цезия – дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7). Среди синтезированных и исследованных КА-КЭ оптимальное сочетание высокой экстракционной способности и приемлемых физико-химических свойств в изучаемых экстракционных системах продемонстрировали КК-2 и КК-4, которые были рекомендованы для дальнейшего детального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Jianlong W., Shuting Z. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2019**, 18, 231-269.
- Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V., Tkachenko L.I., Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Maltseva T.V., Ermolenko Yu.E. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2022**, 40(7), 756-776.

ДИЗАЙН НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ АХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Федянин И.В.

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

Нецентросимметричные кристаллические структуры представляют интерес как потенциальные нелинейнооптические, пиро- и пьезо- и сегнетоэлектрические материалы. Наиболее простым и надёжным способом получения нецентросимметричного молекулярного материала является использование хиральных соединений, которые по определению кристаллизуются в хиральных пространственных группах. Однако добавление оптически активного элемента в молекулы с активными центрами, необходимыми для достаточного проявления того или иного свойства, разделение рацемических смесей и тем более стереоселективный синтез подчас сопряжены со значительными трудностями. Поэтому важным направлением инженерии кристаллов является поиск подходов, позволяющих получать нецентросимметричные структуры из изначально ахиральных компонентов или рацемических смесей: исследование закономерностей строения молекул, приводящих к спонтанному разделению рацемических смесей и кристаллизации ахиральных молекул в нецентросимметричных пространственных группах.

В докладе представлен оригинальный подход к получению нецентросимметричных структур, заключающийся в использовании двух различных хиральных супрамолекулярных синтонов: Н-связанных цепей и π -стекинг взаимодействий в одной структуре, препятствующих кристаллизации с центром инверсии. Применимость подхода показана на примере двух различных классов двухкомпонентных структур: молекулярных сокристаллов донорных и акцепторных молекул [1] и солей, содержащих молекулярные анионы и малые катионные фрагменты. В случае сокристаллов, с учетом выбора классов компонентов, простой геометрический анализ показывает предпочтительность кристаллизации в пространственных группах $P2_1$, $P2_12_12_1$ и $Pna2_1$. В солях необходимые синтоны возникают за счёт анион-анионных и катион-катионных взаимодействий. Большая часть экспериментально определённых кристаллических структуры сокристаллов и солей действительно нецентросимметричны. В то же время, для некоторых систем появляется возможность кристаллизации с центром инверсии за счёт изменения стехиометрического состава и расположения симметричного компонента на этом центре.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.V. Fedyanin, *CrystEngComm*, 2022, 24, 2591.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00368.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ХИМИИ КОФАЦИАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: САМОСБОРКА "КЛЕТКА"- ПОДОБНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ БИС-ДИОКСОЛЕНОВ

Черкасова А.В., Черкасов В.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49
kanna@iomc.ras.ru

В 1984 году Маверик и др. продемонстрировали [1], что макроциклические соединения могут быть эффективно получены путем включения металлических центров в циклический каркас. В данной работе нами синтезирована серия дитопных о-хиноновых лигандов Q₂Res, расположение хелатных сайтов которого сходно со структурой β-дикетонатного производного в [1]. Методом РСА установлено, что топология бис-диоксоленовых лигандов благоприятна для формирования биядерных металлоциклов с кофациальным расположением металлических центров. На основе вновь полученных лигандов были синтезированы комплексы, которые являются первыми примерами металлоорганических клеток (МОК), собранных с использованием хелатных лигандов, потенциально способных к внутримолекулярным окислительно-восстановительным изомерным превращениям [2].

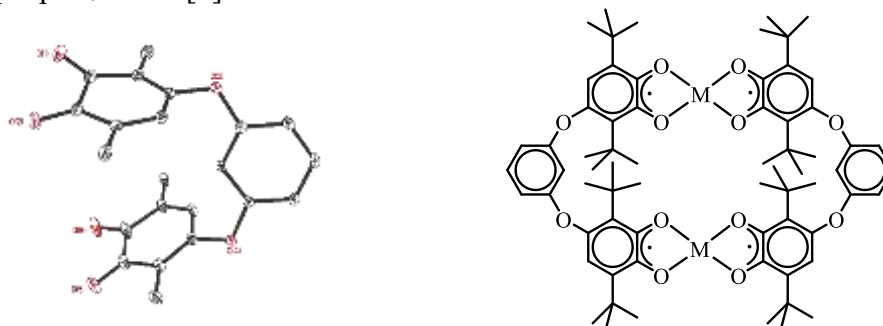


Рис. 1. Молекулярная структура дитопного о-хинона Q₂Res (слева, CH₃-группы трет-бутильных заместителей не приведены).

Топологию таких соединений можно описать как «открытую клетку», способную инкапсулировать различные молекулы растворителя в качестве гостевых лигандов (диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан). Предполагается, что такая топология позволяет субстратам соответствующих размеров, проникающим во внутреннюю полость комплекса, удерживаться там не только за счёт координационного взаимодействия с металлоцентрами, но и благодаря межмолекулярным взаимодействиям атомов субстрата и атомов внутренней полости комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Maverick and F. E. Klavetter, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 4129.
2. A.V. Cherkasova, A.V. Cherkasov, K.A. Martyanov, A.S. Bogomyakov, V.N. Khrustalev, A.A. Kissel, K.A. Kozhanov, V.A. Kuropatov and V.K. Cherkasov, *Dalton Trans.*, 2023, **52**, 15107.

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

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Якимова Л.С., Стойков И.И.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
mila.yakimova@mail.ru*

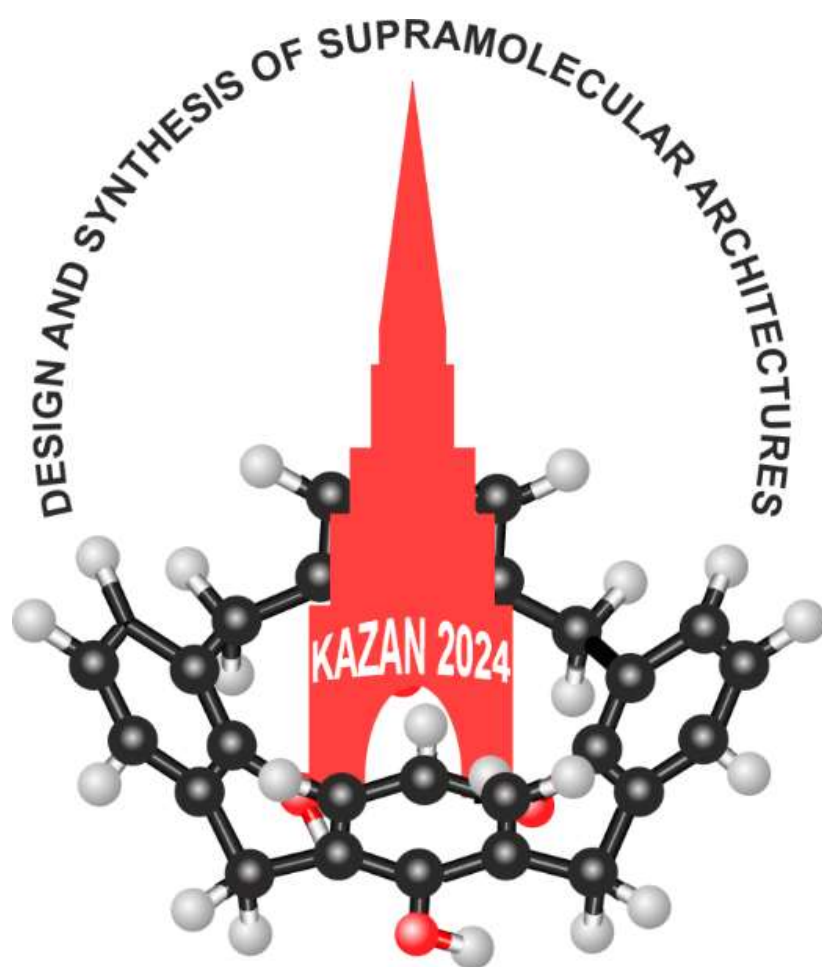
Развитие супрамолекулярной химии позволило создать разнообразные супрамолекулярные эндорецепторы для распознавания широкого круга «гостей». Различные классы макроциклов, такие как каликс[n]арены, тиакаликс[4]арены и пиллар[n]арены, используются при конструировании систем доставки терапевтических агентов и биополимеров (нуклеиновые кислоты, белки), в диагностике. Дальнейшее развитие химии макроциклов направлено на усложнение структуры с целью получения мультивалентных молекул кооперативного действия для повышения селективности и эффективности взаимодействия. Однако синтез новых полифункциональных соединений, зачастую трудоемок и не позволяет получать их с высокими выходами. Кроме того, с усложнением структуры не всегда удается регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс в молекуле, появляется высокая токсичность.

В связи с этим, остро стоит вопрос создания универсального подхода в дизайне органических или гибридных материалов, которые были бы построены на основе относительно несложных, легко доступных в синтетическом плане молекул (как составных частей lego-конструктора), и при этом могли бы собираться в различные архитектуры за счет нековалентных взаимодействий по примеру известных природных макромолекул (белки и нуклеиновые кислоты), которые представляют собой полиэлектролиты, причем функциональность этих материалов будет зависеть от способа сборки «конструктора».

Именно поэтому представляло интерес выбрать несколько принципиально отличающихся по структуре и некоторым свойствам платформы (каликс[4]арен, тиакаликс[4]арен, пиллар[5]арен и диоксид кремния), разработать для них методики синтеза, чтобы создать набор отдельных, индивидуальных соединений, из которых можно собирать разные по структуре, составу, форме, размерам, заряду поверхности полифункциональные частицы, используя либо одинаковые, либо разные платформы.

В настоящей работе разработаны методы синтеза полифункциональных производных на платформе (тиа)каликс[4]арена и пиллар[5]арена, на основе которых и химически модифицированного диоксида кремния были установлены закономерности «структура-свойства», позволившие получить новые практико-ориентированные наноматериалы биомедицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-10094.



ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
REPORTS BY YOUNG SCIENTISTS

NUCLEARITY CONTROL IN A SERIES OF NEW Mn(III) AND Co(II/III) COMPLEXES INVOLVING DISUBSTITUTED (THIA)CALIX[4]ARENE IMINE DERIVATIVES AND *O,O*- or *N,N*- DONOR COLIGANDS

Iova A.A.¹, Strelnikova I.V.^{1,2}, Ovsyannikov A.S.^{1,2}, Litvinov I.A.², Islamov D. R.^{1,2}, Solovieva S.E.^{1,2}, Antipin I.S.^{1,2}

¹Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str., Russian Federation

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088, Kazan, Akademika Arbuzova 8 str., Russian Federation
aa.iova@mail.ru

The *3d* metal ions such as Mn(III) and Co(II/III), due to their relatively high magnetic anisotropy and possibility to display different spin states, are attractive candidates for formation of new mono or polynuclear complexes, able to exhibit attractive magnetic properties: single molecule magnet behavior (SMM) [1] or spincrossover (SCO) [2], and, thus, can be applied for quantum information storage and operating. Moreover, some of them can be used in medical diagnostics and catalysis [3].

The use of macrocyclic platform of (thia)calix[4]arenes in construction of *3d* metal complexes has a number of advantages, compared to conventional polydentate ligands: the presence of a pre-organized structure, wide possibilities for their modification by the lower and upper rims, and the option for varying the bridging atoms. Thus, it can provide an opportunity to fine-tune the distortion of the coordination sphere of metal ions, promoting the desirable magnetic response that they may exhibit [4].

This work focusses on the design of Co(II/III) and Mn(II) complexes with controlled nuclearity using polydentate ligands based on lower rim (thia)calix[4]arene Schiff base derivatives, decorated with two distally appended *N,O*-coordinating sites. The structures of obtained coordination compounds, established by single crystal X-ray diffraction, will be discussed.

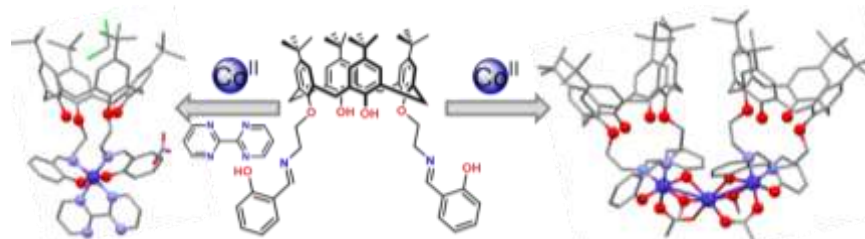


Figure 1. Influence of the presence of 2,2'-bipyrimidine as coligand on crystal structure of new Co(II/III)-complexes based on calix[4]arene derivatives.

REFERENCES

30. Ma X-F., Wang H-L., Zhu Z-H., Zou H-H., Liu B., Wang Z., Ouyang Z-W., Liang F-P. *ACS Omega*, **2019**, 4(25), 20905–20910.
31. Morgan G. G., Murnaghan K. D., Müller-Bunz H., McKee V., Harding C. J. *Angew Chem Int Ed*, **2006**, 45(43), 7192–7195.
32. Zapolotsky E.N., Babailov S.P., Kniazeva M.V., Strelnikova Y.V., Ovsyannikov A.S., Gubaidullin A.T., Solovieva S.E., Antipin I.S., Fomin E.S., Chuikov I.P. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 545, 121267.
33. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151–186.

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

SYNTHESIS OF NEW CHIRAL DERIVATIVES OF 5-HYDROXYISOPHTHALIC ACID FOR PRODUCTION OF POROUS 0D-3D SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES WITH TARGETED MOLECULAR RECOGNITION PROPERTIES

Shutilov I.D.^{1,2}, Ovsyannikov A.S.², Solovieva S.E.^{1,2}, Antipin I.S.^{1,2}

¹*Kazan Federal University, Kazan, Russian*

²*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian*

Academy of Sciences

iliyashutilov308@gmail.com

Molecular coordination cages and metal-organic frameworks (MOFs) can be regarded as related metallo-supramolecular materials that consist of metal ions or polynuclear complexes linked through organic ligands to form extended networks or molecular species with defined cavities. Another concepts to porous molecular entities employ ‘reticular’, topological considerations of inorganic and organic nodes which are generally applicable to MOFs, and result in metal-organic polyhedra (MOP). In this context, the 5-isophthalic acid derivatives are widely used to produce supramolecular coordination cages, which can be applied as smart porous materials [1-2] for catalysis, molecular sensing, storage and separation. Moreover, the functionalization of 5-isophthalic acid by different chiral substituents at C5-atom of aryl ring may allow to involve them in chiral recognition of the valuable substrates (drugs, enzymes, aminoacides etc).

This work focusses on the synthesis of new chiral derivatives of 5-hydroxyisophthalic acid for further preparation of enantiomerically pure supramolecular architectures, such as coordination cages and coordination polymers, when combined with *3d* metal ions. The structure of the synthesized compounds was confirmed different physical methods of analysis (¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR, IR spectroscopy, MASS spectrometry, thermogravimetric analysis).

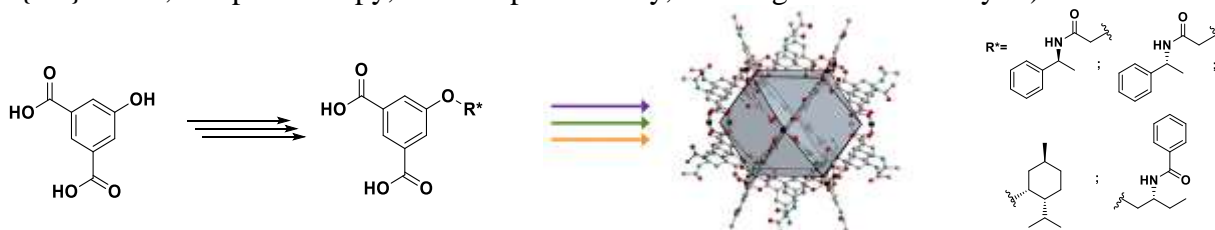


Figure №1. Scheme of 5-hydroxyisophthalic acid modification in order to obtain enantiomerically pure building block for further construction of supramolecular complexes for chiral molecular recognition.

REFERENCES

1. Duriska, M. B.; Neville, S. M. *Angew.Chem.* 2009, 48, 8919–8922
2. Byrne, K.; Zubair, M. *Nat. Commun.* 2017, 8, 15268

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 19-73- 20035).

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II) НА ИХ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Антонова Э.В.¹, Кинжалов М.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st055686@student.spbu.ru

Оптические свойства $C^{\wedge}N$ -циклометаллированных комплексов платины(II) $[Pt(C^{\wedge}N)(L,L')]^Z$ зависят от молекулярного строения соединений и супрамолекулярной агрегации, из-за чего полиморфы одного и того же соединения могут обладать различными фотофизическими свойствами. Контроль образования полиморфных форм комплексов платины(II) является сложной задачей из-за возникающих при кристаллизации множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-растворитель.

В работе изучена серия ранее не описанных циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами $[(ppy)PtCl(CNR)]$ ($R = C_6H_4-2-I$ **1**, C_6H_4-4-I **2**, $C_6H_3-2-F-4-I$ **3**, $C_6H_3-2,4-I_2$ **4**, $C_6H_4-C\equiv C-Ph$ **5**) [1, 2]. Ряд полиморфных кристаллов и сольватов ($1^I/1^{II}$, $2^I/2^{II}$, $3^I/3^{II}$ и $4/4 \cdot CHCl_3$) с различными фотофизическими характеристиками получен кристаллизацией **1–4** в различных условиях. Кристаллизацией комплекс **2** был получен в виде двух полиморфных форм 2^I и 2^{II} , проявляющих зеленую и оранжевую фосфоресценцию. В то время как 2^I является слабым эмиттером (0.5%), полиморф 2^{II} обладает большим в 24 раза квантовым выходом люминесценции (12%). Аддукт $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$ получен кристаллизацией **5** с 1,4-дииодтетрафторбензолом (1,4-DITFB) и обладает большим квантовым выходом люминесценции по сравнению с исходным комплексом без изменения спектральных характеристик. Разница в эффективности люминесценции может быть связана с отсутствием или наличием межмолекулярных взаимодействий: $Pt \cdots Pt$ и $C-I \cdots Cl-Pt$ контакты (кристалл 2^{II}) и взаимодействие π -дырка(изоцианидная группа) $\cdots d_z^2[Pt^{II}]$ (аддукт $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$) повышают жёсткость структуры, уменьшают колебательную релаксацию и, как следствие, повышают квантовый выход фотолюминесценции.



Рисунок 1. Кристаллы 2^I и 2^{II} в условиях видимого света и под УФ-излучением.

ЛИТЕРАТУРА

- Sokolova E. V., Kinzhalov M. A., Smirnov A. S., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y., Bokach N. A. *ACS Omega*, **2022**, 7, 38, 34454-34462.
- Katkova S. A., Antonova E. V., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kinzhalov M. A. *Inorganics*, **2023**, 11, 10, 403.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10083.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ИМИДАЗОЛ-КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ФЛУОРЕСЦЕИНА

Артёмченко А.А.¹, Богданов И.М., Миронова Д.А., Султанова Э.Д., Бурилов В.А., Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт физической и органической химии им. А.Е. Арбузова, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д.8,
alinartemenko25@gmail.com

Поиск новых путей синтеза производных каликс[4]аренов является актуальным вопросом для современной органической химии. Сочетание на макроциклической платформе фрагментов имидазолов, известных своей биологической активностью [1, 2], и флуоресцеина, применяющегося в качестве хемосенсоров и фотокатализаторов [3], позволило бы получить высокоорганизованные и многофункциональные соединения. В ходе выполнения данной работы реакцией азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой CuI, были синтезированы новые производные имидазол-каликс[4]аренов **1-3**, содержащих фрагменты флуоресцеина в закрытой форме с выходами 75- 95%. Все полученные соединения были охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа. Были исследованы агрегационные и спектральные свойства, а также фотокаталитическая активность макроциклов **1-3**.

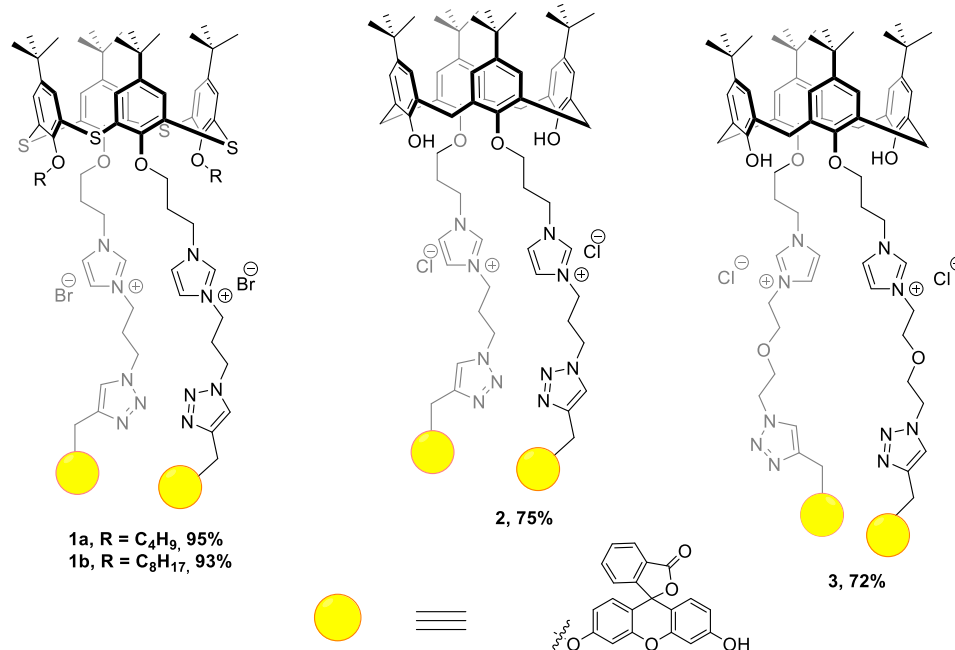


Рис.1. Структуры соединений **1-3**

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali I. et al. *Med. Chem. Commun.*, **2017**, 8, 1742-1773.
2. Brunetti E. et al. *Chem. – Eur. J.*, **2021**, 27, 13730-13738.
3. Bhatti A. A. et al. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1203, 127426.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-10062.

НОВЫЕ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ С КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМ АТОМОМ АЗОТА, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Ахатова А.Э.,¹ Султанова Э.Д.,¹ Богданов И.М.,¹ Бурилов В.А.,¹
Гарипова Р.И.,¹ Соловьева С.Е.,² Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
²ИОФХ имени А.Е. Арбузова КазНЦ ФИЦ РАН, Казань, Россия
aliyaakhatova01@gmail.com

Получение супрамолекулярных амфифилов – направление, вызывающее всё больший интерес в современной органической химии. Эти соединения находят широкое применение как в медицине (транспорт генов и лекарственных средств, селективное связывание и распознавание биомолекул, тяжелых металлов), так и в других областях химии (мицеллярный катализ, создание различных пленок и мембран для модификации полимерных композиций и других материалов и т.д.). Особенно актуальным на сегодняшний день является получение положительно заряженных амфифильных производных (тия)каликс[4]аренов, среди которых все большее признание получают соединения, содержащие кватернизированный атом азота. Аммониевые / имидазолиевые производные (тия)каликс[4]аренов благодаря биологической активности, сродству к биомолекулам и металлам могут выступать в качестве рецепторов, способных к высокоселективному распознаванию субстратов различного строения.

За последние десятилетия спектр эффективных методов химической модификации каликсаренов пополнился катализируемым Cu(I) азид-алкиновым циклоприсоединением (CuAAC), которое позволяет довольно легко и в мягких условиях получать большое разнообразие триазолсодержащих производных каликс[4]аренов с различными рецепторными фрагментами. Кроме того, триазолы оказались чрезвычайно удобными линкерами для закрепления на платформах макроциклов функциональных групп, так как они устойчивы к окислению, влаге, а также нетоксичны. Помимо этого, они сами могут выступать в качестве сайтов связывания как катионов, так и анионов.

В данной работе представлены методики синтеза новых триазолсодержащих аммониевых / имидазолиевых производных (тия)каликс[4]аренов (рисунок 1), изучение их агрегационных свойств и применение их в органо- и фотокатализе.

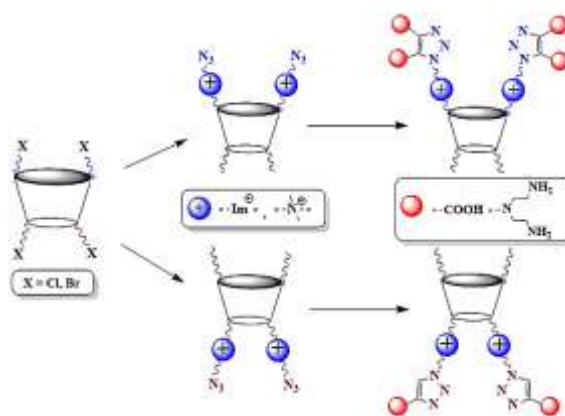


Рис. 1. Синтез триазолсодержащих производных каликс[4]арена

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10062.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЖЕСТКОЙ БЕЛКОВОЙ КОРОНЫ

Бебякина А.П.¹, Бочкова О.Д.^{1,2}, Мустафина А.Р.²

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
arbebyakina@gmail.com

Известно, что наночастицы, содержащие силанольные группы (-Si-OH) на поверхности, оказывают цитотоксическое воздействие вследствие необратимого изменения структуры нативных белков после процессов адсорбции-десорбции, а также мешая рефолдингу денатурированных белков. Существует несколько способов изменения поверхности частиц, с помощью которых можно изменить их поведение в растворе: ковалентный (амино-, карбокси-, меркапто-модификация поверхности функциональными группами), нековалентный (адсорбция природных и синтетических полимеров – белки, полиэтиленимин, полиэтиленгликоль и т.п.). Среди данных методов многообещающим является модификация поверхности белками в связи с их распространенностью в живом организме. Для проведения данной работы был выбран бычий сывороточный альбумин (bovine serum albumin, BSA), как наиболее близкий к человеческому сывороточному альбумину и подробно изученный в литературе.

Целью нашей работы была функционализация наночастиц диоксида кремния с помощью формирования на их поверхности так называемой «жесткой белковой короны», состоящей из прочно связанных молекул денатурированного BSA. Образование именно прочно связанного белкового слоя способно изолировать частицы от остальных белков раствора, тем самым снизив токсический эффект.

В ходе работы было исследовано влияние условий денатурации (температура, ультразвук, соотношения спирт/белок, белок/частицы, pH, концентрация буферного раствора) и природы поверхностных функциональных групп наночастиц диоксида кремния (силанольные и амино-группы) на получение «жесткой белковой короны». Полученные образцы анализировались рядом физико-химических методов: АСМ, ПЭМ, ДРС, электрофорез, ИК-, УФ-спектроскопия, метод совмещенного ДСК/ТГ-анализа. По результатам показаны оптимальные условия для формирования «жесткой белковой короны».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00010.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЕЛКОМ ГЕМИНАЛЬНЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ

Билукова И.М.¹, Миронова Д.А.¹, Богданов И.М.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
b.Islamiya@yandex.ru

Среди всех типов имидазолиевых ПАВ наибольшее значение имеют геминальные или димерные ПАВ, содержащие два гидрофобных алкильных фрагмента и две гидрофильные головные группы имидазолия, ковалентно связанные спейсерами. За счет своей уникальной структуры они обладают лучшими физико-химическими свойствами, чем одноцепочечные ПАВ. Катионные геминальные ПАВ, содержащие две катионные гидрофильные головные группы, являются наиболее широко исследованными. Особый интерес они представляют из-за их способности образовывать более прочные комплексы с биомакромолекулами, такими как белки и ДНК, за счет повышенной плотности заряда головных групп.

Данная работа посвящена исследованию агрегационного поведения и взаимодействия с бычьим сывороточным альбумином (БСА) геминальных ПАВ на основе солей имидазолия. Исходя из значений критических концентраций агрегации (ККА), было установлено, что ассиметричные ПАВ с тетрадецильным фрагментом **3** и **7** имеют близкие по значению ККА и агрегируют при более низкой концентрации, по сравнению с ПАВ, содержащими октильный фрагмент **2** и **6**. При изучении взаимодействия исследуемых ПАВ с БСА наблюдалось тушение люминесценции с увеличением количества ПАВ, что является свидетельством связывания компонентов бинарной системы белок-ПАВ. Однако, исходя из данных констант связывания, определенных при разных температурах, было установлено, что из всех веществ наиболее эффективно взаимодействует ассиметричный пропильный ПАВ с тетрадецильным гидрофобным хвостом **7**.

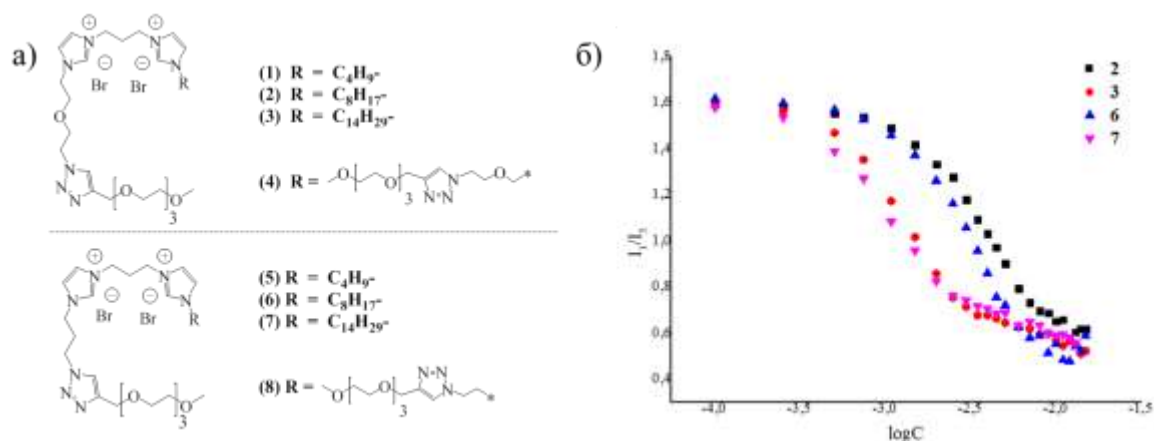


Рисунок 1. Структуры исследуемых ПАВ (а); график зависимости отношения пиков I_1/I_3 от логарифма концентрации ПАВ (б).

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

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС- И ПОЛИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

Богданов И.М.¹, Бурилов В.А.¹, Миронова Д.А.¹, Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8.
ilshat.bogdanov.2018@mail.ru

В работе показано, что наличие бромидных фрагментов на платформе тиакаликс[4]арена **1a-c**, открывает возможность к получению широкой серии имидазолиевых производных, содержащих азидные (соединения **2a-c**) либо алкинильные группы (соединения **3a-c**) (схема 1). Подобрав оптимальные условия для клик-реакции, была проведена ковалентная сшивка макроциклов **2a-c** и **3a-c**, с получением бис-тиакаликс[4]аренов **4a-c**. Также на основе бромида **1c** получен азидомакроцикл **5**, из которого далее путем безметаллового подхода клик-химии были синтезированы дендримеры первой и второй генерации, содержащие заряженные имидазолиевые группы на периферии.

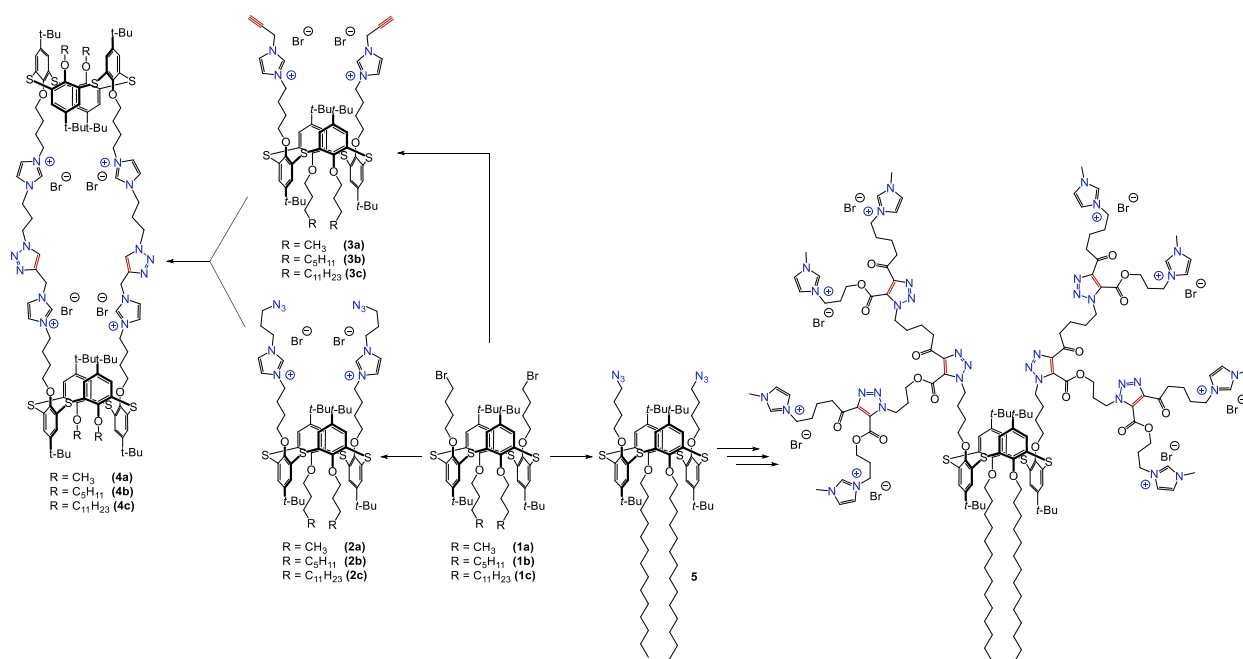


Схема 1.

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

САМОСБОРКА С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ БИС(18-КРАУН-6)-1,3-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛА

Ворожцов А.П.^{1,2,3}, Мартьянов Т.П.^{2,3}, Ушаков Е.Н.^{2,3}, Громов С.П.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва, ул. Ленинские горы, 1;

²Центр фотохимии, КК “Кристаллография и фотоника”,
119421, Россия, г. Москва, ул. Новаторов, 7а;

³ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1.
E-mail: artem2001qaz@gmail.com

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) непредельных соединений широко используется в органическом синтезе, химии полимеров и прикладной физике. Однако межмолекулярные реакции ФЦП в растворах часто протекают с низкими квантовыми выходами из-за коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний и приводят к образованию смесей изомерных циклобутанов. Эти проблемы могут быть решены благодаря использованию супрамолекулярных подходов, которые позволяют объединить молекулы непредельных соединений в пары с необходимой взаимной ориентацией двойных связей.

В настоящей работе было исследовано образование биспсевдосэндвичевых комплексов бис(18-краун-6)-1,3-дистирилбензола (*E,E*)-**DSB** с ионами этан-1,2-диаммония A^{2+} в ацетонитриле. Установлено, что при облучении билигандных комплексов $[(E,E)\text{-DSB}]_2 \cdot (A^{2+})_2$ УФ-светом протекает эффективная реакция [2+2]-ФЦП, в ходе которой образуются три изомера производного [2.2]метацicloфана **MC** с *endo,endo*-, *endo,exo*- и *exo,exo*-ориентацией циклобутановых фрагментов.

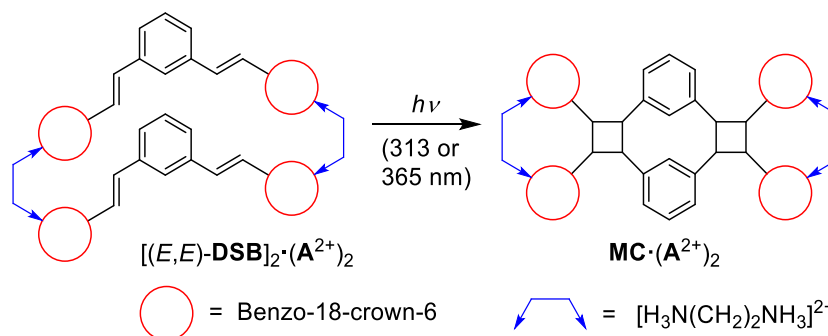


Рисунок 1. Фотоциклоприсоединение в биспсевдосэндвичевом комплексе

Полученное производное [2.2]метацicloфана **MC** одновременно является молекулой-хозяином для двух типов гостей: катионов металлов и аммония благодаря краун-эфирным заместителям. Такие соединения могут представлять интерес как фото- и термоактивные супрамолекулярные устройства (машины) с управляемой функцией комплексообразования, а также они могут быть использованы для создания координационных полимеров или металл-органических каркасов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00064.

НОВЫЕ САЛИЦИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Габитова Э.Р.^{1,2}, Агарков А.С.^{1,2}, Неведова А.А.², Кожихов А.А.², Маилян М.¹, Овсянников А.С.², Литвинов И.А.², Волошина А.Д.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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
elina81100@gmail.com

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. Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, содержащие асимметрический атом углерода, являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противоопухолевых препаратов [1]. В связи с этим данная работа посвящена синтезу, выявлению закономерностей супрамолекулярной организации в кристаллической фазе и цитотоксической активности новых салициловых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (Рис. 1) [2-4].

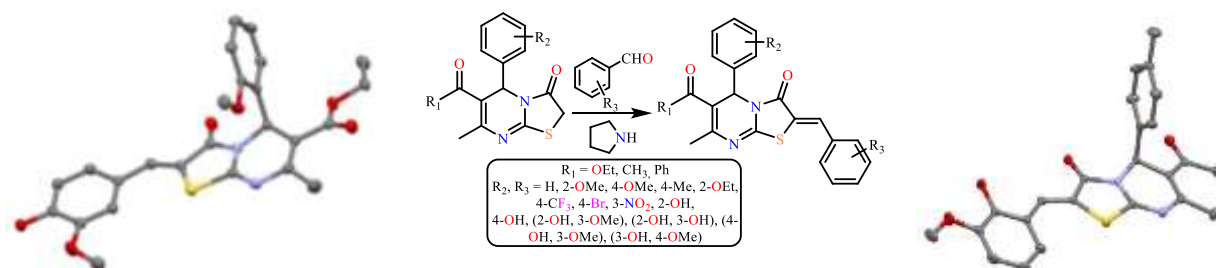


Рис. 1. Синтез 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина и кристаллические структуры полученных соединений согласно методу РСА

В ходе выполнения данной работы были выявлены структурные факторы 2-(2-гидроксипензилиден)- и 2-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, влияющие на самоорганизацию в твердой фазе: образование рацемических димеров, гомо- и гетерохиральных цепочек водородно-связанных молекул, в том числе приводящих к конгломератной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Shahat, M.; Salama, M. et al. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2021**, *21*(1), 118-131.
2. Agarkov, A.S.; Nefedova, A.A.; Gabitova, E.R. et al. *Molecules*, **2022**, *27*(22), 7747.
3. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *Crystals*, **2022**, *12*(4), 494.
4. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *IJMS*, **2023**, *24*, 2084.

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

БЕТАИНОВЫЕ КАЛИКСРЕЗОРЦИНЫ - СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ

Гильмуллина З.Р.¹, Морозова Ю.Э.¹, Сякаев В.В.¹, Валеева Ф.Г.¹, Захарова Л.Я.¹,
Волошина А.Д.¹, Любина А.П.¹, Амерханова С.К.¹, Антипин И.С.²

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8*

² *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
zikhra120900@gmail.com*

Каликсарены – класс макроциклических соединений, широко применяемых в супрамолекулярной химии. Легкость синтеза и возможность функционализации полярными и неполярными группами позволяют получать амфифильные каликсарены, способные к самоорганизации и солубилизации гидрофобных лекарственных средств. Ранние исследования производных каликсаренов не выявили токсичность и иммуногенные свойства [1], что позволило рассмотреть их в биомедицинском приложении. Комплексы и ассоциаты на основе каликсаренов высоко ценятся в супрамолекулярной химии благодаря возможности инкапсуляции, транспортировки и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и других средств терапии. Один из способов функционализации каликсареновой платформы – введение бетаиновых групп. Эти группы на примере полимеров способствовали образованию плотного гидратного слоя [2], препятствующего биоадгезии белков и снижению токсичности полимеров. Таким образом, целью нашей работы было введение бетаиновых фрагментов в структуру каликсрезорцинов и исследование взаимодействия новых макроциклов с биологически активными соединениями.

Нами получены и охарактеризованы методами ¹H и ¹³C ЯМР, ИК- и масс - спектроскопии амфифильные каликс[4]резорцины, функционализированные по верхнему ободу карбоксибетаиновыми, сульфобетаиновыми, гидроксисульфобетаиновыми группами. Найдено, что они проявляют низкую гемо- и цитотоксичность, в водном растворе образуют стабильные самоассоциаты со средним гидродинамическим диаметром 3-8 нм (ДРС) [3], а также проявляют рецепторные свойства в отношении биологически активных соединений (БСА [4], фолиевая кислота и родамин Б). Установлено, что бетаиновые производные проявляют слабую антикоагуляционную активность и оказывают небольшое влияние на агрегационную активность тромбоцитов. Наноассоциаты бетаиновых производных с фолиевой кислотой усиливают токсичность фотосенсибилизатора в *in vitro* эксперименте по фотодинамической терапии. В целом, показано, что они обладают рядом интересных свойств, полезных для создания наносистем, направленных на решение терапевтических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Da Silva, E.; Ficheux, D.; Coleman, A.W. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2005**, 52, 201–206.
2. Erfani A., Seaberg J., Aichele C. P., et al. *Biomacromolecules.*, **2020**, 21, 2557-2573.
3. Morozova Ju.E., Gilmullina Z.R., Syakaev V.V., et al. *J.Mol.Liq.*, **2023**, 387, e122575.
4. Morozova Ju.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., et al. *Int. J. mol. Sci.*, **2022**, 23, e15298.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОТИДОВ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Губанов А.С., Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
alexgubanov265@gmail.com

Нанокластеры золота (НК Au) – ультрамалые частицы золота, размеры которых не превышают 2.2 нм; НК Au привлекают внимание исследователей благодаря уникальным свойствам [1]. В частности, НК Au обладают способностью к флуоресценции, а использование нуклеотидов в синтезе НК Au может способствовать повышению их биосовместимости [2].

Ранее было показано, что в присутствии нуклеотидов НК Au можно получить с использованием в качестве восстановителя цитрата натрия [3], который также выполняет функцию буферного компонента [2, 3]. Такой синтез требует большого избытка восстановителя и стабилизатора, длительного нагревания или воздействия УФ-излучения.

В ходе нашей работы было установлено, что формирование НК Au возможно и при использовании других восстановителей, например, аскорбиновой кислоты. Оказалось, что для получения флуоресцирующего продукта достаточно эквимольного количества аскорбиновой кислоты по отношению к Au(III), причем оптические свойства синтезированных нанокластеров (в частности, интенсивность флуоресценции и положение полосы испускания флуоресценции) сильно зависят от pH реакционной смеси при синтезе (результаты были получены для диапазона pH 3–9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bihan Z., Jishi C. *Small*, **2021**, 17.
2. Liu, J., Li, H.-W., Wang, W.-X., Wu, Y. *J. Mater. Chem. B*, **2017**, 3550–3556.
3. Karpushkin E., Sergeyev V. *Analytica*, **2023**, 415–431.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20144.

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ННС-КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ 1,3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дуглав Д.П.¹, Радаев Д.Д.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.29.

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, 420029, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
daria.dughlav@mail.ru

Создание усовершенствованных катализаторов реакций кросс-сочетания является одним из перспективных направлений современной органической химии. Соли имидазолия, бис-имидазолия и получаемые на их основе ННС-комплексы палладия широко используются в качестве катализаторов данных реакций.

Имидазол-4,5-дикарбоновая кислота является удобной платформой для синтеза лабильных ННС-комплексов. Структура кислоты позволяет получать амфифильные молекулы за счет модификации карбоксильных групп и атомов азота имидазольного кольца заместителями различной природы. Еще одним преимуществом является более легкое отщепление имидазольных фрагментов и образование палладиевых частиц в начале каталитического цикла благодаря акцепторному эффекту сложноэфирных фрагментов, входящих в структуру комплексов.

Синтез ННС-комплексов палладия с алкиленовыми линкерами также является перспективным направлением исследований. Структура данных соединений позволяет получать комплексы с закрепленной *цис*-конфигурацией, что способствует лучшему пространственному разделению гидрофильной и гидрофобной областей молекулы.

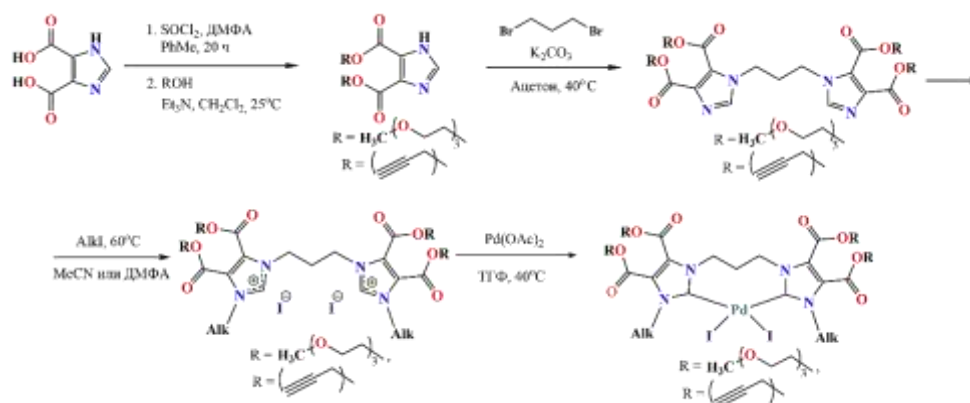


Схема 1. Синтез ННС-комплексов палладия из имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты

В ходе данной работы по представленной схеме были синтезированы новые амфифильные ННС-комплексы палладия на основе солей бис-имидазолия с пропиленовым линкером, имеющие в своей структуре гидрофильные триэтиленгликолевые фрагменты и гидрофобные алкильные заместители.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-13-00304.

НОВЫЕ АРИЛАЗИД/АЛКИНИЛ-ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ СО СВОБОДНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

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

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия, Республика Татарстан, г.
Казань, ул. Кремлевская, д.18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8
E-mail: ZEIskhakova@stud.kpfu.ru

Каликсарены являются отличной основой для создания новых функциональных супрамолекулярных систем. Наличие в их структуре нескольких активных реакционных центров (арильного каркаса и фенольных гидроксильных групп), открывает возможность легкой их модификации. Введение азидных групп или алкинильных фрагментов на верхний обод (тия)каликс[4]аренов позволяет применять данные макроциклы в медь (I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения как с низкомолекулярными субстратами, так и с подобными макроциклами с последующим получением широкого ряда соединений. А за счет сохранения свободных гидроксильных групп на нижнем ободе открывается возможность модификации различных материалов или поверхностей.

В данной работе продемонстрирован новый метод получения моно-, ди- и тетраазидных производных (тия)каликс[4]аренов, а так же тетраалкинзамещенного тиакаликс[4]арена со свободными гидроксильными группами. Принцип получения арилазидов заключается в последовательном введении защитной группы на нижний обод (в случае моно- и ди- замещенных), нитровании, удалении защитной группы, восстановлении и диазотировании. Метод синтеза тетраалкинзамещенного тиакаликс[4]арена заключается в введении йода на верхний обод посредством окислительного йодирования с последующим проведением кросс-сочетания Соногаширы с триметилсилилацетиленом. Полученные макроциклы являются удобной платформой для введения разнообразных функциональных групп с использованием азид-алкинового циклоприсоединения.

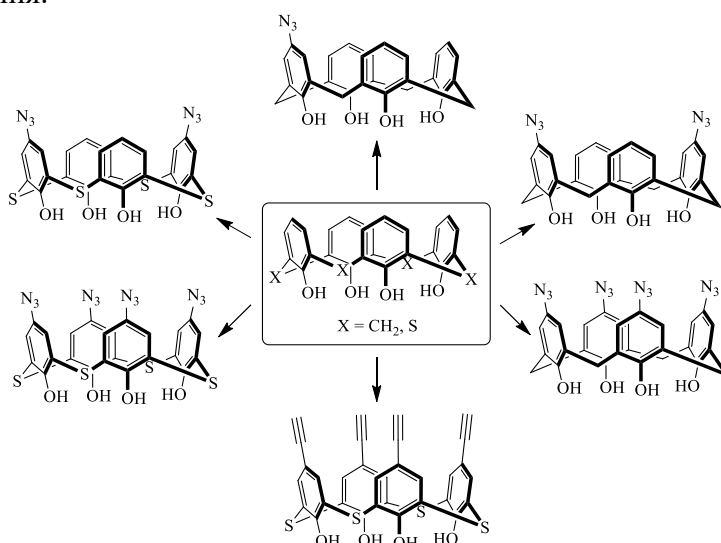


Схема 1. Синтез арилазид- и алкинилпроизводных (тия)каликс[4]аренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10062.

НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ РАЦЕМИЧЕСКИХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ: СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ХИРАЛЬНАЯ ДИСКРИМИНАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Кожихов А.А.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Нефедова А.А.¹, Овсянников А.С.¹, Французова Л.В.¹,
Лодочникова О.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук", 420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

andreykozikhov2000@gmail.com

Производные тиазолопиримидинового ряда являются перспективными с точки зрения органической стереохимии за счет наличия асимметрических атомов углерода. К подобным структурам относятся производные 2,3-дизамещенных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидина, о методах получения которых в литературе известно мало. Поэтому был применен один из эффективных альтернативных методов активации - микроволновое облучение [1], что позволило провести реакцию метанолиза 2-арилметилендифурано[3,2-*a*]пиримидина с образованием целевых производных с практически количественными выходами. При этом было установлено, что в ходе реакции образуется только одна пара стереоизомеров: *S*-,*R*-,*R*- и *R*-,*S*-,*S*-изомеры с *транс*-ориентацией между заместителями при асимметрических атомах углерода [2].

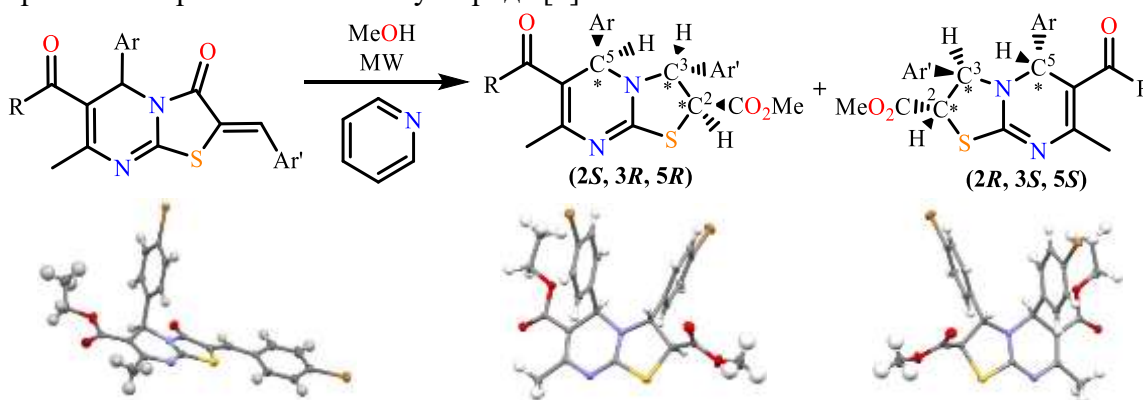


Рисунок 1. Диастереоселективный синтез 2,3-дизамещенных производных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидина.

Данная работа посвящена селективному получению новых 2,3-дизамещенных производных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидина реакцией 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с метиловым спиртом в условиях микроволновой активации, а также изучению супрамолекулярной организации в кристаллической фазе данных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fairsoosa J. et al. *ChemistrySelect*. **2020**, 5(17), 5180-5197.
2. Агарков А.С. и др. *Докл. АН.*, **2022**, 505, 50-57.

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НАНОНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ И АНТИДОТОВ

Мансурова Э.Э.^{1,2}, Чудинов Н. Ю.^{1,2}, Любина А.П.², Фазлеева Р.Р.², Шулаева М.М.², Низамеев И.Р.³, Кадиров М.К.², Волошина А.Д.², Зиганшина А.Ю.², Семенов В.Э.², Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, 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

Низкая растворимость лекарственных препаратов в физиологических условиях и их неселективное действие в организме приводят к побочным эффектам и неудовлетворительным результатам при лечении. Многофункциональные системы с самопроизвольным образованием способны инкапсулировать препараты, адресно доставлять лекарственные средства и высвобождать их под действием среды клеток.

В данной работе представлены три новых полимерных наноносителя. Первый наноноситель предназначен для доставки антидота при отравлениях фосфорорганическими соединениями. Данный образец состоит из гистидинрезорцин[4]арена, связанного между собой боронатными связями (Рисунок 1А). Было продемонстрировано, что наноноситель, связывая ацетилхолин (ACh), может действовать подобно ацетилхолинэстеразе (AChE), гидролизуя ACh. Уксусная кислота, образующаяся в процессе гидролиза, действует на боронатные связи, разрушая наноноситель. Второй и третий образцы - глутатион чувствительные наноносители, полученные методом микроэмульсионной полимеризации между 5-(3,6-диметилаурацила)пентил акрилатом и соединениями, содержащими дисульфидные связи (Рисунок 1Б). В качестве дисперсной фазы выступают диаллилдисульфид или N,N'-бис-акрилоилцистамин в ДМСО, которые образуют гидрофобные ядра, в которые были инкапсулированы препарат доксорубицин и мезо-тетракис(N-метилпиридиний-4)порфирина, выполняющий роль фотосенсибилизатора. Под действием сульфгидрильной группы в составе глутатиона происходит тиол-дисульфидный обмен, что приводит к распаду частиц и высвобождению препаратов. Для носителей с инкапсулированным фотосенсибилизатором исследована эффективность образования активных форм кислорода при облучении.

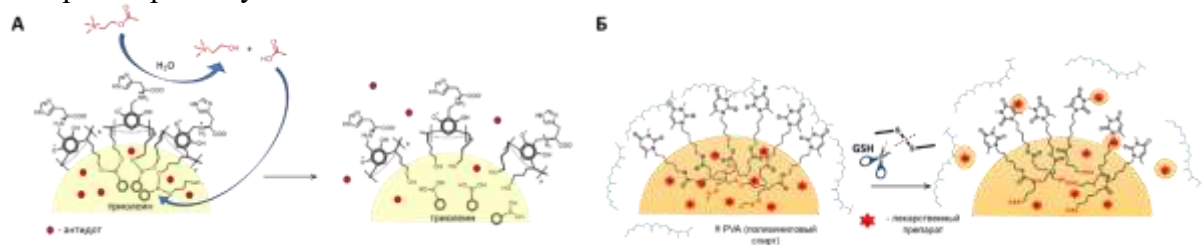


Рисунок 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00381.

САМООРГАНИЗАЦИЯ НОВЫХ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Мингажетдинова Д.О.¹, Агарков А.С.^{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 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8
doming01@mail.ru

В настоящее время гидразоны являются перспективными строительными блоками для создания различных супрамолекулярных архитектур, поскольку они могут претерпевать конформационные и конфигурационные изменения под влиянием внешних условий [1]. Данная работа посвящена синтезу и изучению строения 2-арилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в кристаллической фазе (Рисунок 1).

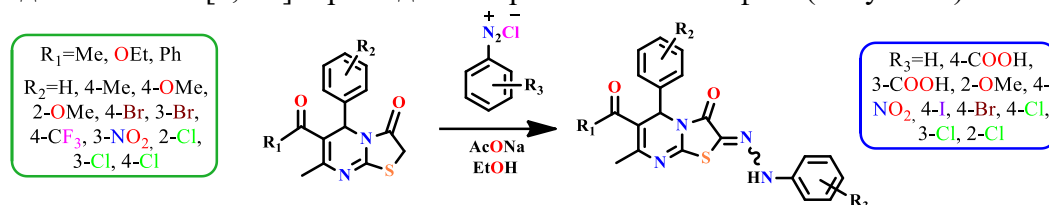


Рисунок 1. Схема синтеза 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидина.

Методом РСА установлено, что в кристаллической фазе целевой арилгидразон находится как в *Z*-, так и в *E*-конфигурации относительно C=N связи (Рисунок 2а). Анализ структуры полученных соединений в кристаллической фазе показал возможность образования водородно- и халькогенно-связанных димеров и гомохиральных цепочек (Рисунок 2б,в) [2-4].

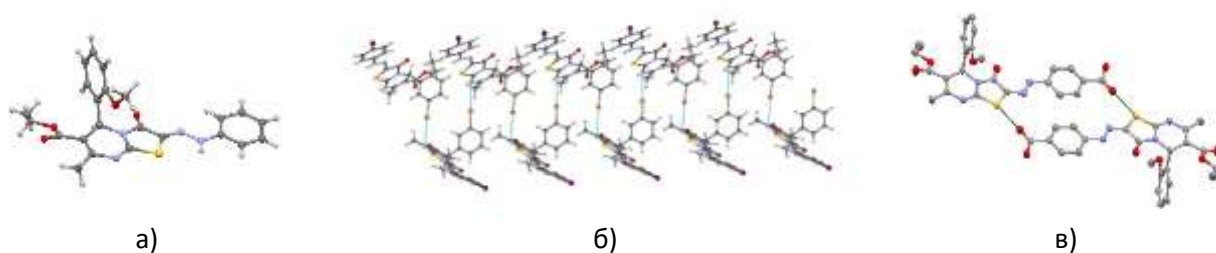


Рисунок 2. а) Геометрия фенилгидразонового производного тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в кристаллической фазе, б) гомохиральные цепочки, сформированные за счет галогенных связей, в) халькогенно-связанные димеры 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в кристаллической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Betancourth J. G. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 28, e202200228.
2. Agarkov, A.S. et al. *In Doklady Chemistry.* **2022**, 503, 45-50.
3. Agarkov, A.S. et al. *IJMS*, **2023**, 24, 2084.
4. Agarkov, A.S. et al. *Molecules*, **2022**, 27(22), 7747.

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

КОНДЕНСАЦИЯ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ С АЗОМЕТИНИЛИДАМИ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫХ

Нефедова А.А.², Третьякова Д.А.¹, Мингажетдинова Д.О.¹, Агарков А.С.², Овсянников А.С.², Литвинов И.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8
nef.6@yandex.ru

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения на настоящий момент является одним из наиболее удобных, доступных и эффективных способов получения разнообразных гетероциклических структур, в том числе и тиазоло[3,2-*a*]пиримидинового ряда, содержащих малые циклы в своем составе (Рисунок 1) [1,2].

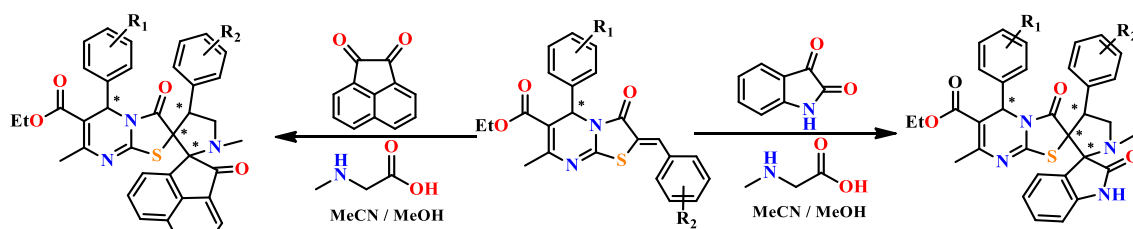


Рисунок 1. Схема получения диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидинов

Особенностью супрамолекулярной самосборки продуктов конденсации 2-арилметилендентиазоло[3,2-*a*]пиримидинов с изатином и саркозином является образование микропористого материала, что в дальнейшем позволяет использовать кристаллические образцы данных производных в качестве потенциальных адсорбционных агентов (Рисунок 2).

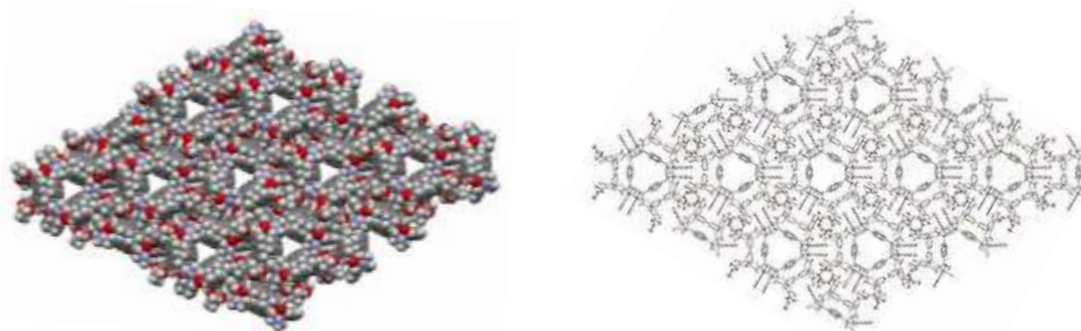


Рисунок 2. Супрамолекулярная самосборка диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидина

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Izmet'ev, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, 18(35), 6905-6911.
2. Seema Thakur et al. *New J. Chem.*, **2021**, 45, 11420-11456.

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

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ, АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Очереднюк Е.А.¹, Макаров Е.Г.¹, Султанова Э.Д.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

ocherednuk@gmail.com

Актуальность амфифильных молекул не угасает по сей день в связи с востребованностью в различных областях, таких как: медицинская химия, материаловедение, нефтедобыча, катализ и т.д. Использование каликсареновой платформы в качестве строительного блока приводит к возможности упорядоченного и контролируемого введения различных функциональных групп, что многократно увеличивает области их применения.

Получение гиперразветвленных структур с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения упрощает и ускоряет синтез целевых дендримеров различных поколений за счёт селективности реакции и выборе дешёвых реагентов для её проведения.

В результате чего, нами была впервые получена серия водорастворимых дендримеров 1-ой и 2-ой поколений на основе алкинилкаликс[4]арена и алкинилфенилоксиоксила с гидроксипропиловыми и триэтиленгликолевыми концевыми группами. Изучены их физико-химические свойства и использованы в качестве стабилизирующей подложки металлических наночастиц.

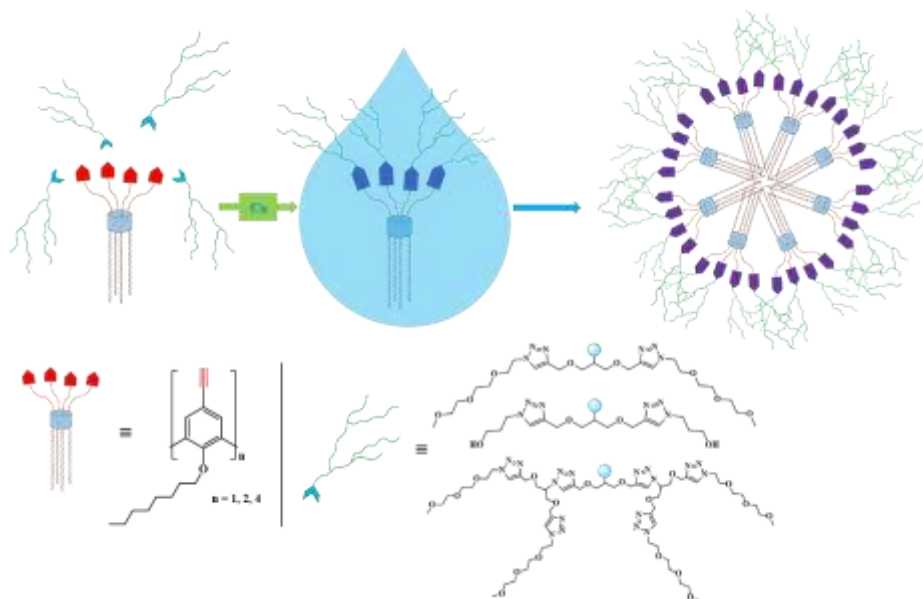


Рисунок 2. Синтез новых водорастворимых дендримеров 1-ой и 2-ой поколений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 22-13-00304

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА СВИНЦА(II) С ТРИДЕНТАНТНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА

Панова Е.В.¹, Сафин Д.А.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
elizaveta.v.panova99@gmail.com

Современная химия оперирует большим разнообразием нековалентных взаимодействий, которые могут являться эффективным инструментом для управления кристаллической упаковкой. Некоторое время назад была введена концепция σ -дырочных взаимодействий, которая в настоящее время является одной из наиболее распространенных для объяснения формирования целого ряда нековалентных взаимодействий, в том числе являющихся ключевыми в определении структуры. σ -дырочные взаимодействия, в формировании которых в качестве электрофильного центра выступают элементы 14 группы, получили название тетрельной связи. Катион свинца(II), благодаря богатому разнообразию координационных чисел и большому ионному радиусу, может образовывать тетрельные связи, что приводит к формированию супрамолекулярных архитектур с уникальными свойствами.

В данной работе мы представляем получение и исследование нового наноразмерного пористого супрамолекулярного нонядерного комплекса свинца(II) $[\text{Pb}_9(\text{HL})_{12}\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot a$ (растворитель) ($1 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot a$ (растворитель)), синтез которого проводился в условиях электрохимического окисления свинцового анода в растворе *N'*-фенил(пиридин-2-ил)метилена-*N*-фенилтиосемикарбазида (H_2L) в смеси CH_3CN и MeOH , и в присутствии $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (Схема 1).

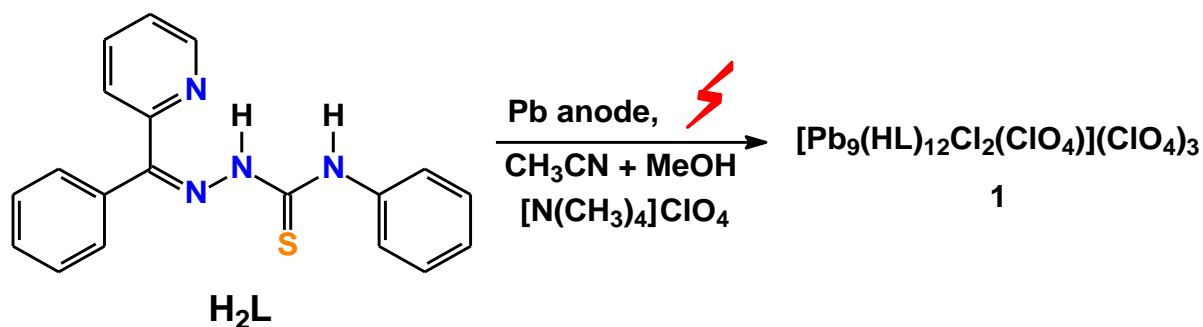


Схема 1. Синтез комплекса 1.

Исследование оптических свойств показало, что спектр поглощения комплекса в MeOH содержит полосы примерно до 500 нм с тремя четко выраженными максимумами при 265, 333 и 410 нм. Две высокоэнергетические полосы были отнесены к внутрелигандным переходам. Тогда как низкоэнергетическая полоса обусловлена переходом лиганд-металл. Спектр диффузного рассеяния, обработанный методом Кубелки-Мунка содержит полосы примерно до 625 нм с рассчитанными прямым и непрямым зазорами равными 2.38 и 1.90 эВ, соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00118.

ДЕНДРОНЫ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛАМИДОВ ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И CuAAC ДЕНДРИМЕРЫ ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Пушкарёва Е. А.¹, Радаев Д. Д.¹, Бурилов В. А.¹, Соловьёва С. Е.², Антипин И. С.^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.29.

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, 420029, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
pushkareva.elizaveta@mail.ru

Сегодня химия дендримеров остается одной из самых быстроразвивающихся областей органической химии. Данные сверхразветвленные структуры могут быть использованы в медицине, в качестве катализаторов для реакций кросс-сочетания, а также в качестве наноразмерных реакторов и систем, имитирующих мицеллы.

Дендримеры были получены конвергентным методом: молекула дендрона синтезировалась индивидуально на основе дипропаргилдиамида имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (схема 1).

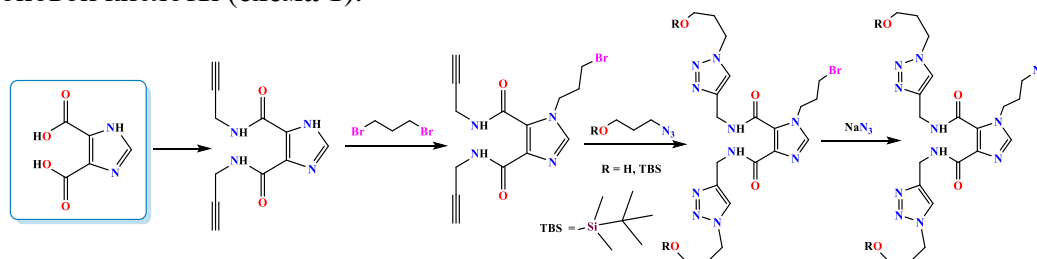


Схема 1. Синтез дендрона.

В качестве ядра использовались как макроциклические, так и немакроциклические структуры, содержащие ацетиленовые фрагменты. Благодаря наличию азидной группы в молекуле дендрона можно получить дендримеры первой генерации с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения (схема 2), а также в дальнейшем развить данный подход для синтеза высших генераций.

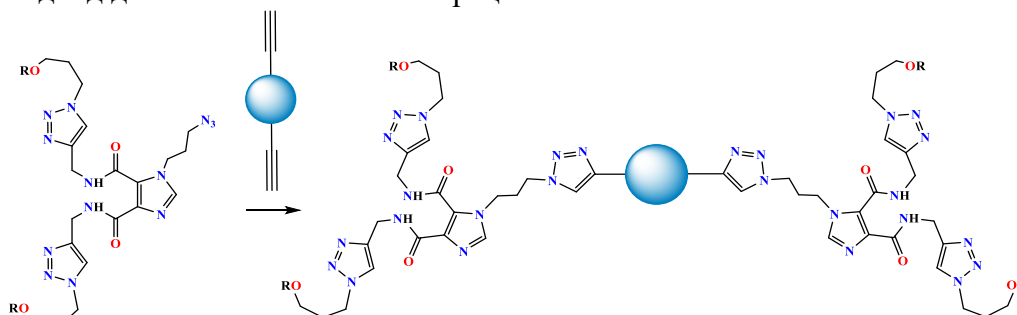


Схема 2. Получение дендримера первой генерации.

Также планируется синтезировать палладиевые ННС-комплексы на основе полученных соединений и исследовать их каталитическую активность в реакциях восстановления и кросс-сочетания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10062.

АМФИФИЛЬНЫЕ ННС-КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ И CuAAC-ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Радаев Д.Д.¹, Дуглав Д.П.¹, Пушкарева Е.А.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, 420029, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

В современной органической химии наблюдается большой интерес к амфифильным солям имидазолия и ННС-комплексам палладия на их основе. Такие вещества широко применяются в катализе реакций кросс-сочетания.

Имидазол-4,5-дикарбоновая кислота является удобной платформой для синтеза амфифильных ННС-комплексов. Структура имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты позволяет придать комплексам амфифильные свойства за счет модификации карбоксильных групп и атомов азота имидазольного кольца заместителями различной природы.

Синтез дендримеров также является перспективным направлением: создание гиперразветвлённых структур позволяет объединить в одной молекуле большое количество каталитических центров с возможностью получения мицеллоподобных макромолекул.

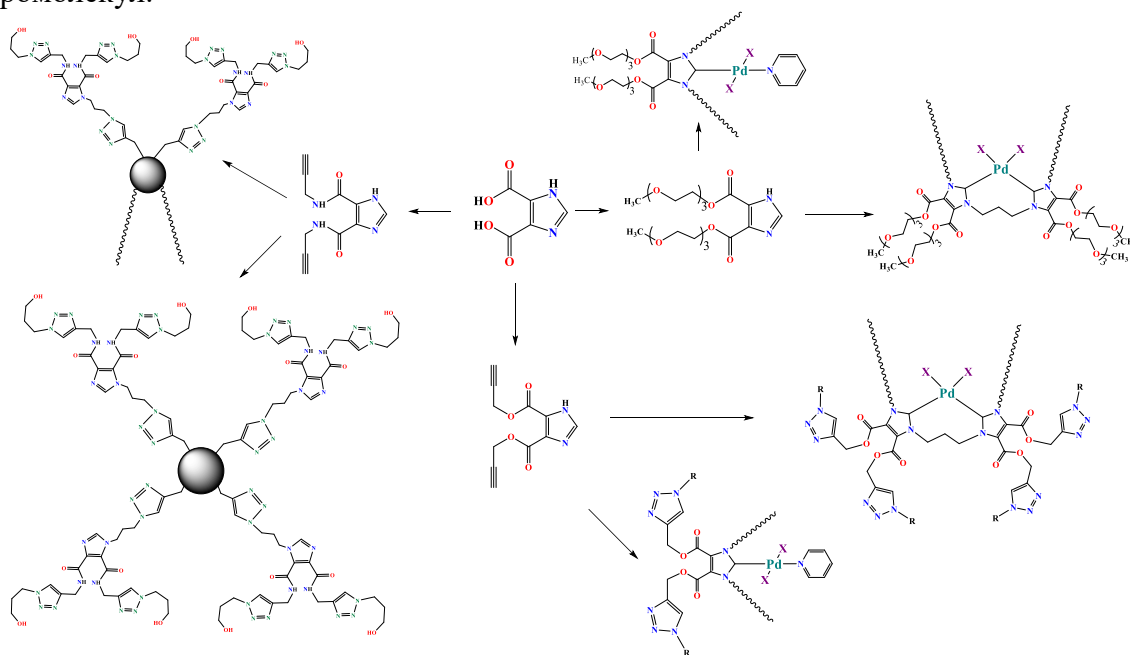


Схема 1. Получение ННС-комплексов палладия и дендримеров на основе имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты

Таким образом были синтезированы PEPPSI- и классические ННС-комплексы палладия на основе триэтиленгликолевых эфиров моно- и бис-имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты, а также были получены дендримеры первой генерации с макроциклическим и немакроциклическим ядрами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения на основе амидов имидазол-4-5-дикарбоновой кислоты (Схема 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00304.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С НИКЕЛЕМ И АЛАНИНОМ СОСТАВА $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$

Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г.
Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1
semeshkina.d@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) от La до Nd образуют полиядерные комплексные катионы с никелем и L-аланином вида $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$, которые осаждаются из этанольного раствора при добавлении нитратов любых РЗЭ с образованием кристаллического осадка состава $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}'_x\text{Ln}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Из-за частичного разрушения комплексного катиона наблюдается замещение элемента-осадителя Ln' в анионе элементом Ln [1]. В данной работе показано, что для Ln = Ce степень замещения зависит как от разбавления исходного раствора, так и от природы замещаемого РЗЭ.

Синтезирована и охарактеризована методами РФА и ИК серия изоструктурных кристаллических осадков состава $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). С помощью ICP-MS определено соотношение Ln/Ce в образцах и изучена зависимость Ln/Ce от $-\lg(\text{C}_{\text{Ce}} \cdot \text{C}_{\text{Ln}})$, где C_x – общие концентрации соответствующих элементов в начальный момент времени. Показано, что степень замещения элемента в анионе церием увеличивается при понижении концентраций РЗЭ в исходном растворе, а также при уменьшении радиуса замещаемого РЗЭ. Предложена модель равновесий в растворе, согласующаяся с наблюдаемыми закономерностями.

Также в рамках работы предложена схема разделения РЗЭ с помощью исследованных соединений. Согласно схеме, полученные в виде осадков комплексы разрушаются аммиаком с образованием раствора $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и осадка $\text{Ln}(\text{OH})_3$, который можно затем количественно перевести в $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ после фильтрования и растворения в азотной кислоте. Продемонстрирована возможность извлечения из фильтрата и повторного использования аланината никеля в цикле разделения

ЛИТЕРАТУРА

1. Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А., Саварец А.Р., Берекчян М.В., Долженко В.Д. *ЖНХ*, **2023**, 68, 9, 1303-1311.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С РОДАМИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ГИПОКСИИ НА КЛЕТОЧНЫХ ЛИНИЯХ

Чурбанова Е.С.^{1,2}, Габдрахманова Ф.Б.², Парфенов А.А.², Клешина С.Р.²,
Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет",
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д.8
alyaska169@gmail.com

Гипоксия является одной из причин образования аномальных сосудистых сетей и нарушения доставки лекарственных препаратов в опухоли, что приводит к усложнению лечения онкологических заболеваний. Таким образом, необходимо своевременное обнаружение гипоксии, чтобы предотвратить появления метастазов. Гипоксия характерна средой с пониженным рН, и увеличенной активностью восстановительных ферментов, в том числе азоредуктазы. В связи с этим, в литературе были представлены супрамолекулярные комплексы для визуализации гипоксии. Они образованы в результате взаимодействия между азопроизводным (тия)каликс[4]ареном в конформации конус с родаминовыми красителями 6G, B, 123[1,2].

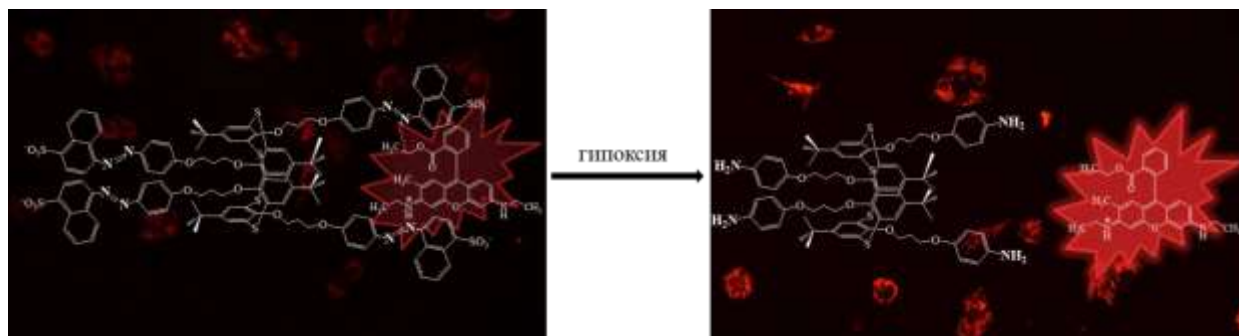


Схема 1.

В данной работе представлен синтез супрамолекулярных комплексов с родаминовыми красителями на основе тетразамещенных азотиакаликс[4]аренов в конформации *1,3-альтернат*, содержащих сульфо- и азогруппы [3]. Методом конфокальной микроскопией была исследована возможность восстановления азосвязей в условиях гипоксии на клетках различных видов рака (схема 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mironova D., Burirov V., Galieva F. et al. *Molecules*, **2021**, 26(18), 5451.
2. Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z. et al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.
3. Gabdrakhmanova F. B., Churbanova E. S., Khalifa M. et al. *Molbank*, **2023**, 1, 1570.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00138.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ВЕРХНЕМ ОБОДЕ 1,3-ДИКЕТОНЫЕ ГРУППЫ, НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Eu^{3+} И СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ Eu^{3+} -ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Шведова А.Е.¹, Мамбетова Г.Ш.^{1,2}, Судакова С.Н.¹, Маслий А.Н.², Сякаев В.В.¹, Лапаев Д.В.³, Подъячев С.Н.¹, Мустафина А.Р.¹

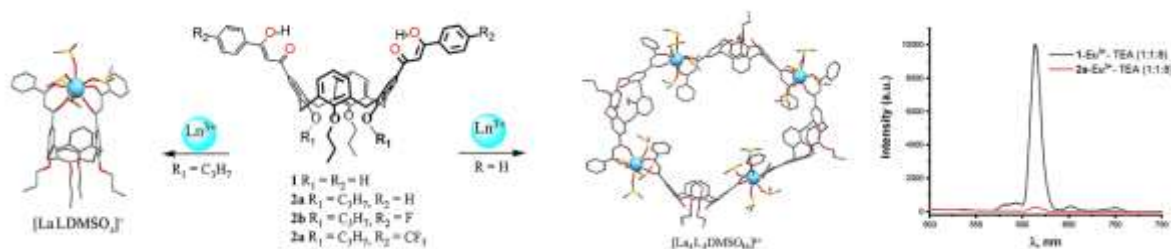
¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, Россия.

²ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, Казань ул. К.Маркса, 68, Россия

³КФТИ им. Е.К. Завойского, ФИЦ КазНЦ РАН, 420029, Казань, ул. Сибирский Тракт, 10/7, Россия

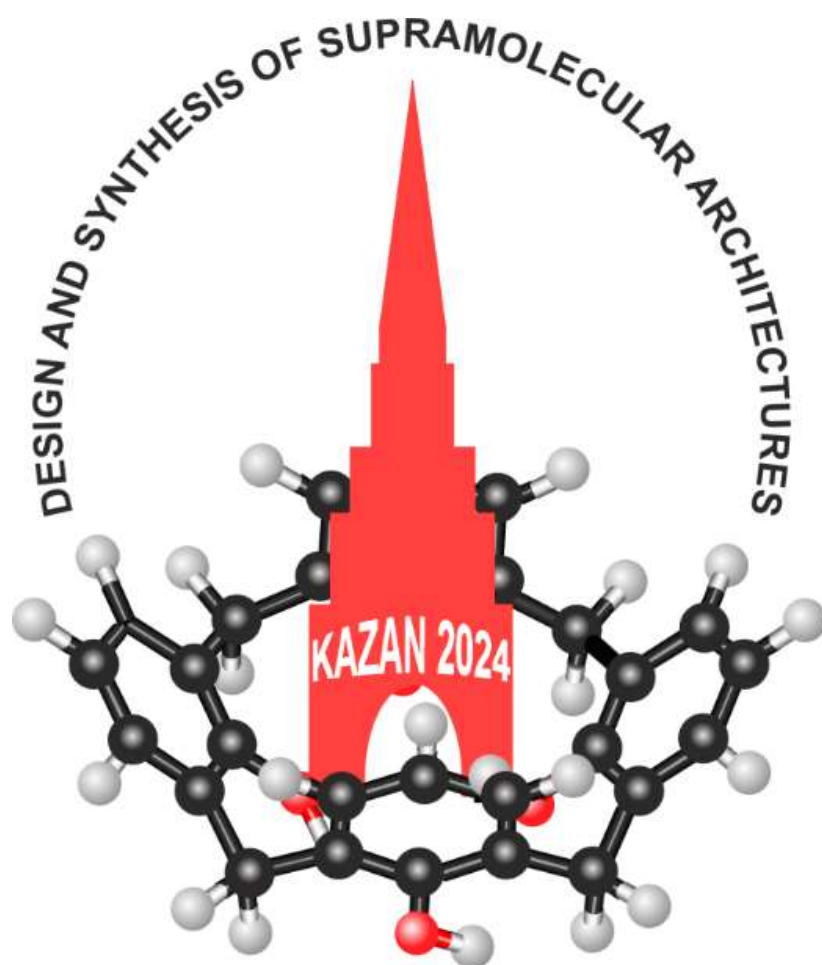
n-tat98@mail.ru

Впервые осуществлен синтез производных каликс[4]аренов, в которых 1,3-дикетонные группы напрямую связаны с метациклофановым остовом через их карбонильный атом углерода. Предполагается, что такой тип комплексных соединений с уникальной структурой лигандов, где макроциклический остов способен через общую электронную сопряженную систему с 1,3-дикетогруппами влиять на люминесцентный отклик комплексов, может быть особенно полезен для биовизуализации морфологии живых клеток, сенсорики, в частности, связанной с определением содержания биологически важных ионов металлов в растворах, а также для получения данных об изменении pH и температуры микроокружения.



Данные УФ-, ЯМР- и люминесцентной спектроскопии свидетельствуют о кардинальных различиях в свойствах и составе образуемых ими комплексов с Eu^{3+} для частично (**1**) и полностью алкилированных по нижнему ободу производных (**2**). При комплексообразовании с Eu^{3+} наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения для лиганда **1**, а для лиганда **2a** – гипсохромный, что указывает в последнем случае на уменьшение степени сопряжения в системе. Наличие пропильных заместителей оказывает, согласно DFT-расчетам, значительное влияние на термодинамические параметры образования комплексов. Так, для тетраалкилзамещенных производных при эквимольном соотношении с La^{3+} наиболее термодинамически выгодно образование мономерных, а для частично алкилированных - тетрамерных комплексов, что согласуется с данными диффузионной ЯМР-спектроскопии. Тетрамерные комплексы Eu^{3+} с лигандом **1** проявляет на порядок большую люминесцирующую по сравнению с мономерными комплексами с лигандом **2a**.

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



**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
POSTER PRESENTATIONS**

DESIGN OF NEW Fe(III) COMPLEXES BASED ON TETRASULFONYLCALIX[4]ARENE AND *N,N*-DONOR COLIGANDS

Ivanova V.S.¹, Strelnikova I.V.^{1,2}, Ovsyannikov A.S.^{1,2}, Islamov D.R.², 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}

¹ Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str., Russian Federation

² Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088, Kazan, Akademika Arbuzova str. 8, Russian Federation

³ National Research Centre "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Acad. Kurchatov 1 Sq., Russian Federation
veta132544@gmail.com

Metallosupramolecular architectures based on coordination driven self-assembly of ligand and metal building blocks have attracted increasing attention, not only because their unique compositional diversity, but also owing to their potential applications in different fields including fabrication of new magnetic materials [1].

Tetrasulfonylcalix[4]arene is macrocyclic compound, which can be considered as attractive rich O-donor ligand, providing several coordination sites, when adopted in *cone* or *1,2-alternate* conformation of the macrocyclic platform. That makes it particular suitable for the formation of a large variety of coordination compounds displaying adjustable and sophisticated supramolecular complexes and cages with specific functions such as porosity, magnetism, luminescence [2]. Despite a lot of examples of complexes based on tetrasulfonylcalix[4]arene and 3d metal ions (Co^{II/III}, Zn^{II}, Ni^{II}) are widely encountered in the literature, there are only few complexes, involving Fe(III) cations, which can be interesting for the magnetic properties studies.

In this contribution, we report on the synthesis and crystal structures of new polynuclear Fe(III) complexes based on tetrasulfonylcalix[4]arene, which motif can be tuned up by the switching the macrocycle conformation (*cone* or *1,2-alternate*) and involvement of different *N,N*-donor coligands such as 2,2'-bipyridine, 2,2'-bispyrimidine, 1,10-phenanthroline. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy study revealed the relationship between the molecular structure and spin properties of obtained polynuclear Fe(III) complexes.



Figure 1. The formation of new Fe(III) complexes based on tetrasulfonylcalix[4]arenes and *N,N*-donor coligands.

REFERENCES

1. X. Hang, B. Liu, S. Wang, Y. Liu, W. Liao. *Dalt. Trans.*, **2018**, 47(6), 1782–1785
2. A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151-186.
3. M. L. Xu, C. X. Wang, H. H. Hou, S. Y. Wan, Y. S. Kang, W. L. Shan, *Inorg. Chem. Comm.*, **2022**, 142, 109643.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 19-73- 20035).

MODELLING OF ALKALINE METALS COMPLEXATION WITH DIBENZOCROWN ETHERS IN NEW GENERATION DILUENTS

Ostras A.S.¹, Timoshenko V.V.²

¹Infochemistry Scientific Center, ITMO University, 191002 St. Petersburg, Russia

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

E-mail: st052055@student.spbu.ru

Crown ethers are extensive class of macrocyclic compounds, which for a long time widely used in different spheres of chemical sciences, like chemical analysis, chromatography, radiochemistry, construction of ion-selective electrodes and organic synthesis. Due to presence of certain size inner cavity in structure, crown ethers have unique ability to form strong complexes with various metals in different media, which commonly used for metals separation.

Especially complexation properties of crown ethers towards metals have great importance for development of new separation techniques of radionuclides from high-level waste (HLW), mainly radiocesium ¹³⁷Cs and radiostrontium ⁹⁰Sr, that can easily accumulate in water resources and therefore provide high damage on humans' health and environment.

In this work we performed a quantum chemical modelling to study the complexation of different dibenzocrown ethers with different alkali metals in organic media. All calculations were carried out on density functional theory (DFT) level, which is a reliable and efficient electronic structure method for the supramolecular systems.

Our first main goal was to obtain the most possible structures of alkali metal complexes with crown ethers in water and organic solutions and evaluate their geometrical and electronic parameters. The second main goal was to study the thermodynamics of complexation process by determining stability constants of metal-crown complexes in different solutions.

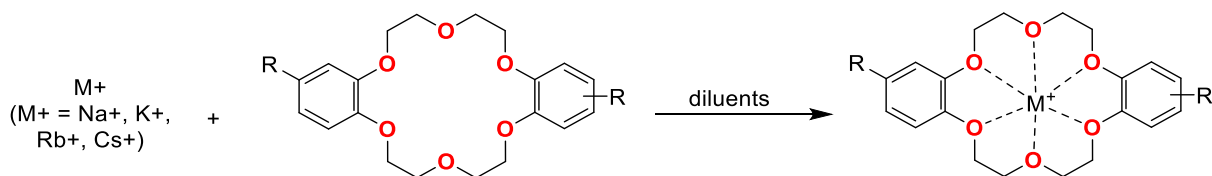


Fig.1. Scheme of complexation process, involving dibenzocrown ethers and alkali metals

NEW BIS- AND TRIS-1,2,3-TRIAZOLYLETHYLAMINE DERIVATIVES FOR NEW TRANSITION METAL COMPLEXES AND COORDINATION POLYMERS FORMATION IN THE CRYSTALLINE PHASE

Shutilov I.D.^{1,2}, Ovsyannikov A.S.², Frantsuzova L.V.², Gerasimova D.P.², Litvinov D.P.², Solovieva S.E.^{1,2}, Antipin I.S.^{1,2}

¹Kazan Federal University, Kazan, Russian

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences

iliyashutilov308@gmail.com

Polytopic triazolyl derivatives are convenient ligands for preparation of 0D-3D solid state coordination compounds which are able to exhibit different functions such as spin crossover or catalysis [1,2].

This work focussed on the target synthesis of new discrete complexes and coordination polymers using combination of a series of *bis*- and *tris*-[2-(1,2,3-triazol-1-yl)ethyl]amine derivatives, demonstrating *endo* and *exo* orientation of triazolyl binding sites, respectively, with different 3d metal ions (Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{II/III}) (Fig. 1). As a result, new supramolecular architectures, presenting the formation of bis-chelate discrete complex, 1D chain or 2D honeycomb-like coordination polymers were generated in the crystalline phase and studied using single-crystal X-ray diffraction. It was established that conformational behaviour of the studied triazolyl containing ligands influences on the crystal structures of the obtained complexes.

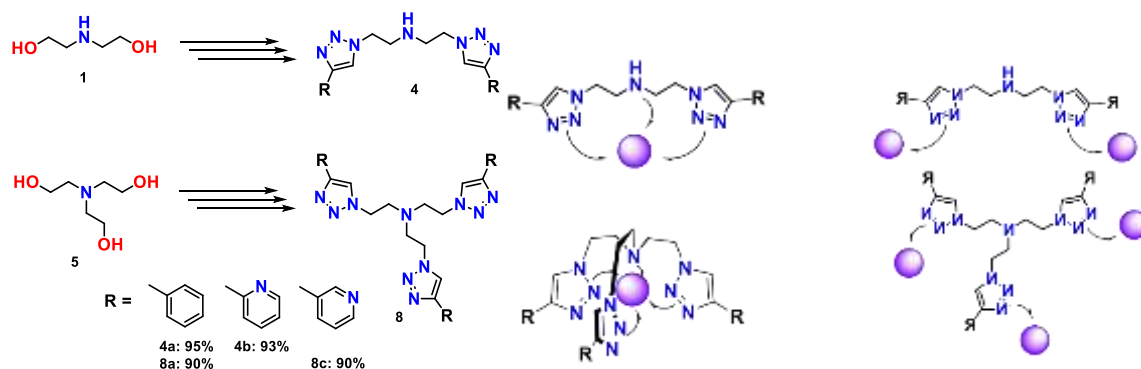


Figure 1. Synthesis of new bis- and tris-[2-(1,2,3-triazol-1-yl)ethyl]amines for design of crystalline 0D-2D coordination compounds.

REFERENCES

1. C. Moraes, P. de Souza, 1D coordination polymer based on copper(II)-containing tetrameric 1,2,3-triazole ligand from click chemistry: Magnetic and catalytic properties, *Inorg. Chim. Acta*, **2019** 489, 93–99.
2. T. Matsuyama, K. Nakata, H. Hagiwara, T. Udagawa, Iron(II) Spin Crossover Complex with the 1,2,3-Triazole-Containing Linear Pentadentate Schiff-Base Ligand and the MeCN Monodentate Ligand, *Cryst.*, **2019**, 9, 276.

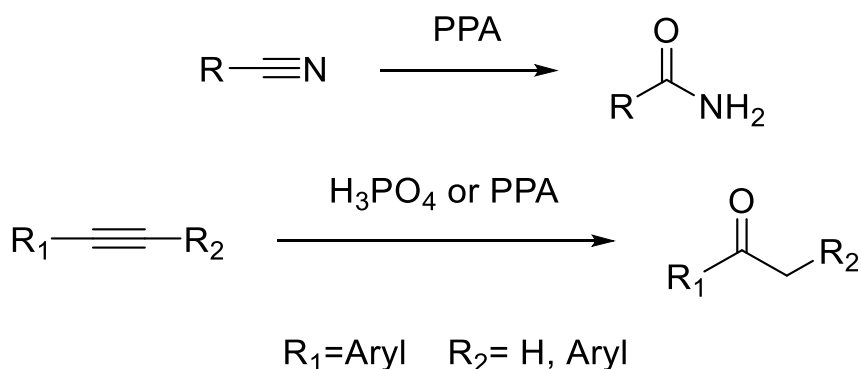
This work was supported by Russian Science Foundation (grant № 22-73-10139).

НОВЫЙ ПОДХОД К ГИДРОЛИЗУ АЦЕТИЛЕНОВ

Аксенова И.В.¹, Самоволов А.В.¹, Аксенов А.В.¹, Аксенов Н.А.¹

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

Классическим методом гидролиза ацетиленов является реакция Кучерова. Данный подход имеет ряд недостатков. В первую очередь это токсичная ртуть. В ходе исследований нам удалось найти необычный безметалльный способ гидролиза ацетиленов под действием ПФК. В предварительных экспериментах в качестве модельного соединения использовался фенилацетилен. Было установлено, что реакция легко протекает с образованием ацетофенона. Дальнейшая оптимизация показала, что реакцию также эффективно катализирует и ортофосфорная кислота в каталитических количествах в водном растворе. Таким образом, гидролиз позволяет не использовать металлы и позволяет осуществлять ряд дальнейших превращений в среде ПФК.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00126 24-23-00126, <https://rscf.ru/project/24-23-00126/>

ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРИАЗОЛОВ

Акчурина А.Р.¹, Гафиатуллин Б.Х.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.
lala.kzn@yandex.ru

Галловая кислота известна своими антиоксидантными, антибактериальными, противоопухолевыми и противовоспалительными свойствами. Однако слабые фармакокинетические параметры, такие как низкая биодоступность, слабая абсорбция и быстрое выведение, ограничивают применение галловой кислоты в клинической практике. Одним из способов устранения перечисленных недостатков является использование наноносителей, повышающих липофильность и биодоступность препарата [1]. В последние десятилетия именно дендримеры привлекли внимание исследователей в качестве эффективных доставщиков лекарств, ведь они обладают массой преимуществ, включая низкую вязкость, низкую системную токсичность и хорошую растворимость [2].

Нами были синтезированы производные галловой кислоты с липофильными и гидрофильными фрагментами с использованием медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), при этом свободные концевые группы при дальнейшей модификации позволяют существенно варьировать свойства полученных соединений.

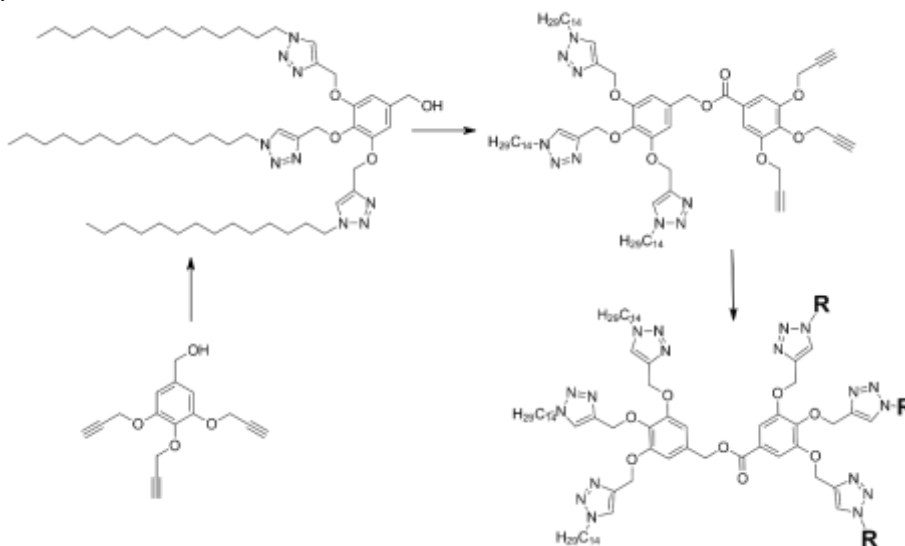


Схема 1. Синтез производных галловой кислоты

ЛИТЕРАТУРА

1. Shukla, S., Singh, B., Singh, A., Singh, C. *Phytomed. Plus.*, **2022**, 2(4), 100369.
2. Alfei S., Marengo B., Zuccari G., Turrini F., Domenicotti C. *Nanomaterials*, **2020**, 10(6) 1243.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10062.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОЙ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СЕРИИ КАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ С ПИРРОЛИДИНИЕВОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Бабкин Р.А.^{1,2}, Васильева Э.А.¹, Валеева Ф.Г.¹, Кузнецов Д.М.¹, Захаров В.М.², Кашапова Н.Е.¹, Захарова Л.Я.^{1,2}

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

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

В настоящее время катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в передовых технологиях и биомедицине. Их прикладной потенциал во многом зависит от способности к самоорганизации и функциональной активности, которые в свою очередь определяются структурой амфифила. Важную роль играют катионные ПАВ с азотсодержащей гетероциклической головной группой (пирролидиниевая, имидазолиевая, пиперидиновая и т.д.) Функционализация головной группы, варьирование длины алкильного фрагмента, природы и положения заместителей позволяет регулировать физико-химические свойства, что делает эти амфифилы востребованными во многих областях исследований.

В представленной работе синтезирована гомологическая серия катионных ПАВ с пирролидиниевой головной группой, содержащей гидроксиэтильный фрагмент во втором положении гетероцикла (2-(гидроксиэтил)-1-метил-1-алкилпирролидиний бромид, MPS-n(OH), где n= 10, 12, 14, 16). Методами тензиометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии показано, что увеличение длины гидрофобного радикала ПАВ приводит к снижению значений критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и увеличению солубилизационной емкости по отношению к красителю Оранжевый OT и нестероидным противовоспалительным лекарственным веществам (напроксен, индометацин). В частности, величина ККМ MPS-10(OH) составляет 15 мМ, а затем снижается в 15 раз при переходе к MPS-16(OH). На основе тензиометрических зависимостей рассчитаны термодинамические параметры адсорбционного слоя ПАВ. При росте длины алкильного фрагмента наблюдается уменьшение величины максимальной адсорбции, а значения свободной энергии Гиббса становятся более отрицательными, следовательно, процессы адсорбции и мицеллообразования – более выгодными. Величины гидродинамического диаметра (D_h) агрегатов амфифилов определены методом динамического рассеяния света: при концентрациях выше ККМ наблюдается образование структур с $D_h \sim 5$ нм, что соответствует сферическим мицеллам. Методом флуориметрии с использованием флуоресцентного зонда пирена и тушителя флуоресценции цетилпиридиний бромида рассчитаны числа агрегации MPS-n(OH). Увеличение длины алкильного фрагмента ПАВ приводит к снижению количества молекул, формирующих мицеллу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 23-73-10033.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИРАЛЬНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ НА МИКРОПОРИСТОМ MOF $\{[Cu_{12}^I(trz)_8] \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O\}_n$

Баландина К.С., Шарафутдинова Ю.Ф., Гуськов В.Ю.

*Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, Республика Башкортостан,
г.Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
sennishka@yandex.ru*

Хиральность является распространенной структурной особенностью природы и имеет решающее значение для организации и функционирования многих биологических систем. На молекулярном уровне смещенная доступность энантиомеров в нуклеиновых и аминокислотах формирует основу асимметрии. Однако экспрессия хиральности в природных системах остается сложной в различных масштабах. Это побудило изучать стратегию синтеза пористых твердых тел с внедренными хиральными функциональными группами. Несмотря на то, что существует множество неподвижных хиральных фаз, которые основываются на молекулярном механизме хирального распознавания, они обладают низкой селективностью и низкими рабочими концентрациями, и поэтому их применение в препаративной хроматографии ограничено.

В настоящее время появился значительный интерес к поверхностям, способным образовывать супрамолекулярные хиральные структуры с большой удельной площадью. К таким структурам относятся металлоорганические каркасные структуры и цеолитоподобные материалы. Гомохиральные металлоорганические каркасы предоставляют отличную возможность для изучения энантиоселективных процессов с точки зрения структуры. Они представляют нанополости с ограниченным хиральным микроокружением, которые могут взаимодействовать с молекулами-гостями и передавать хиральную информацию от локально хиральных молекул к глобально хиральным супрамолекулам.

В работе синтезирован и изучен хиральный MOF $\{[Cu_{12}^I(trz)_8] \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O\}_n$. Хиральность возникает за счет того, что правые поры имеют размер 14 Å, а левые – 4.9 Å. Поскольку левые поры малы, молекулы органических веществ неспособны проникнуть в такие поры.

Способность к хиральному распознаванию изучалась методом газовой хроматографии. В качестве тест-сорбатов были использованы энантиомеры лимонена. Оценка хиральной способности неподвижной фазы проводилась при помощи снятия изотерм адсорбции при различных температурах.

Получено, что наибольшая селективность достигалась при 150 °С. Ее значение было равно 1.42. Различие подтверждалось статистическим анализом значений адсорбции методом t-критерия. Полученные изотермы аппроксимировались уравнением Дубинина-Радушкевича, которое применяется для описания микропористых сорбентов.

Полученный адсорбент является перспективным для создания хиральных адсорбционных материалов. При наличии право- и левовращающих доменов в MOF и можно достичь энантиоселективности при адсорбции, если тем или иным способом заблокировать взаимодействие адсорбируемых молекул с одним из доменов.

Таким образом, была создана хиральная неподвижная фаза на основе меди, которая показала способность к хиральному распознаванию. Описанная супрамолекулярная хиральность данного MOF может быть расширена для разработки новых и ценных хиральных материалов в химии, медицине и за ее пределами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00119.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Белозерова Д.С.¹, Чурбанова Е.С.¹, Габдрахманова Ф.Б.²,
Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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. Арбузова, д.8
belozerova2016@inbox.ru

Кислород — один из важнейших элементов, который обеспечивает обменные процессы всего организма. При его недостаточном поступлении к органам и тканям возникает такое состояние, как гипоксия. Гипоксия — признак, который широко распространен при наличии опухоли, поэтому её своевременное обнаружение имеет большое значение. В условиях гипоксии биологические ферменты оксиредуктазы в опухолях сверхэкспрессируются (например, азоредуктаза, нитроредуктаза, хиноновые ферменты), что может быть использовано для обнаружения злокачественных новообразований. В настоящее время актуальна разработка супрамолекулярных систем, основанных на взаимодействии «хозяин-гость» между азопроизводными каликс[4]арена и родаминовыми красителями [1,2]. В связи с этим, целью данной работы является синтез лигандов на основе каликс[4]арена в конформации конус, функционализированного азогруппами по нижнему и верхнему ободам, для дальнейшего комплексообразования с родаминовыми красителями (схема 1).

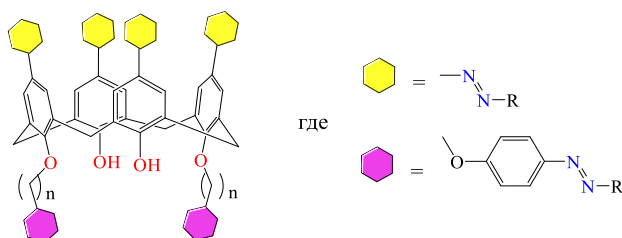


Схема 1.

Структура полученных соединений была установлена комплексом физико-химических методов анализа: ¹H ЯМР спектроскопия в растворе, ИК-спектроскопия в твердой фазе, MALDI TOF масс-спектрометрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mironova D., Burilov V., Galieva F., Khalifa M. A. M., Kleshnina S., Gazaliev A., Nugmanov R., Solovieva S., Antipin I. *Molecules*, **2021**, 26, 5451.
2. Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z., Mironova D., Burilov V., Solovieva S., Antipin I. *Molecules*, **2023**, 28, 466.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00138.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АДсорбЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ α -ГЛИЦИНА С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНО ХИРАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Белоногов Э.В.¹, Гуськов В.Ю.¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д.32.*
edikbelonogov74@mail.ru

В основном в химии хиральным считается вещество с асимметрическим атомом углерода. Однако это не является обязательным условием существования хиральности. В последнее время увеличилось количество сообщений о системах супрамолекулярной хиральностью. Супрамолекулярная хиральность проявляется в несимметричном расположении молекул-мономеров при их самосборке в пространстве. Это означает, что структура исходных молекул и их расположение относительно друг друга могут влиять на наличие хиральности в полученной супрамолекулярной структуре. Хиральные супрамолекулы могут быть образованы не только из хиральных, но и из ахиральных мономеров.

Ранее нашей научной группой получены сведения о способности энантиоморфных кристаллов ахиральных веществ к энантиоселективной адсорбции. Однако существуют единичные случаи, когда даже не обладающий хиральностью кристалл может проявлять энантиоселективность. Примером такого кристалла является α -глицин. По своей природе кристаллы α -глицина ахиральны, однако каждая их грань является энантиотопной. Если заблокировать одну из граней, допустим, вырастив кристалл на поверхности чего-либо, то такой кристалл теоретически способен к хиральному распознаванию.

В работе мы вырастили кристаллы α -глицина на поверхности силикагеля. Две противоположные грани α -глицина содержат амино- и карбоксильные группы соответственно. Поэтому кристаллы будут расти на силикагеле аминогруппами вниз. Для подтверждения способности к хиральному распознаванию ахиральных кристаллов α -глицина был изучена адсорбция энантиомеров ментола. Изучалась как кинетика адсорбции, так и термодинамические аспекты, через снятие изотерм адсорбции. Из полученных данных было установлено, что изотермы адсорбции различаются. Ключевым моментом является принципиальное наличие хирального распознавания – адсорбция энантиомеров значительно отличается. Кинетические кривые показывают, что при концентрации 40 мкг/мл наблюдаются различия как в кинетической области, так и в термодинамической, что коррелирует с изотермой адсорбции. Наибольший интерес представляет изучение в той области изотермы, где не наблюдается хирального распознавания в термодинамике адсорбции. Для этого сняли кинетическую кривую адсорбции при концентрации 1.25 мкг/мл. Было обнаружено, что кинетические кривые не совпадают. Так, в кинетической области кривой наблюдается различие величин адсорбции. L-энантиомер адсорбируется быстрее D-ментола. Коэффициент энантиоселективности достигает 1.41. При этом в равновесной области хирального распознавания не было.

Таким образом, показана принципиальная возможность хирального распознавания даже на ахиральном по своей природе кристалле, если заблокировать одну из его энантиотопных граней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10079

СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛЬНЫХ И ТРИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ

Боровкова Н.Д.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Коноров Г.В.², Габдрахманова Ф.Б.², Муравьев А.А.², Овсянников А.С.², Волошина А.Д.², Литвинов И.А.², Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д.
nin0c4ka2910@gmail.com

Многие исследования в области супрамолекулярной химии направлены на получение соединений с противоопухолевыми свойствами. В том числе получение ацетиленовых и кетоацетиленовых фрагментов и их производных имеют высокую значимость в конструировании различных гетероциклических соединений, например, пиразолов и триазолов. Данные гетероциклические соединения являются важными структурными единицами в препаратах с противоопухолевой, противовоспалительной, противопаркинсонической и антидиабетической активностью [1-3]. Внедрение гетероциклических групп на макроциклическую платформу дает возможность объединить несколько фармакофорных фрагментов в молекуле и позволяет управлять конформационной подвижностью рецептора в целом, что может помочь снизить терапевтическую дозу препарата и в целом повысить его эффективность. Именно поэтому в качестве задачи данной работы был выбран синтез ацетиленовых, кетоацетиленовых и гетероциклических производных (тия)каликс[4]аренов и изучение их супрамолекулярных и биологических свойств (Рисунок 1).

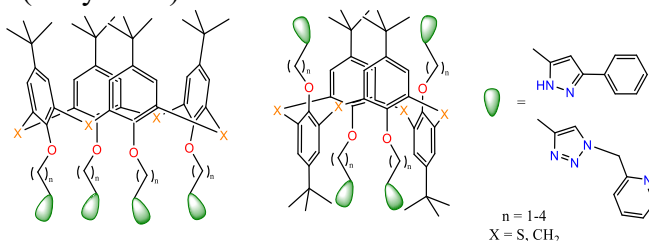


Рисунок 1.

В ходе данной работы получен ряд новых ацетиленовых, кетоацетиленовых и гетероциклических (пиразольных и триазольных) производных (тия)каликс[4]арена в различных конформациях (*конус*, *частичный конус*, *1,2-* и *1,3-альтернат*). Были изучены супрамолекулярные свойства и цитотоксическая активность синтезированных гетероциклических производных в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Solovieva, S.E. et al. *Eur. J. Clin. Invest.*, **2019**, 49(1), 169.
2. Galieva F. et al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.
3. Muravev, A.A. et al. *Bioorg. Chem.*, **2023**, 139, 106742.

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

НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II): СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28.
*e-mail: botezatu@ineos.ac.ru

Полипиридиновые комплексы рутения широко используются в качестве фотосенсибилизаторов в различных областях от солнечной энергетики до медицины [1]. Одной из перспективных областей в дизайне подобных структур является разработка гетеробиметаллических комплексов Ru(II) [2]. Второй катион позволит увеличить функционал фотосенсибилизатора за счёт собственных характеристик [3].

В текущей работе были получены два новых комплекса рутения(II), содержащие в своей структуре азадитиа-15-краун-5 (**1**) и дитиа-18-краун-6 (**2**) для координации второго катиона металла. Методами УФ-видимой, ЯМР, EXAFS спектроскопий и циклической вольтамперометрии было исследовано комплексообразование комплексов **1** и **2** с перхлоратами Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. Во всех случаях наблюдалось образование стабильного гетеробиметаллического комплекса, причем катион металла координируется по макроциклическому фрагменту. Введение в состав комплексов **1,2** катиона второго металла во всех случаях вызывает значительное увеличение люминесценции без изменения длины волны максимума и формы спектра (Схема 1). Таким образом, координация различных катионов металлов с краун-эфирным фрагментом значительно влияет на граничные молекулярные орбитали комплекса, увеличивая квантовый выход фосфоресценции.

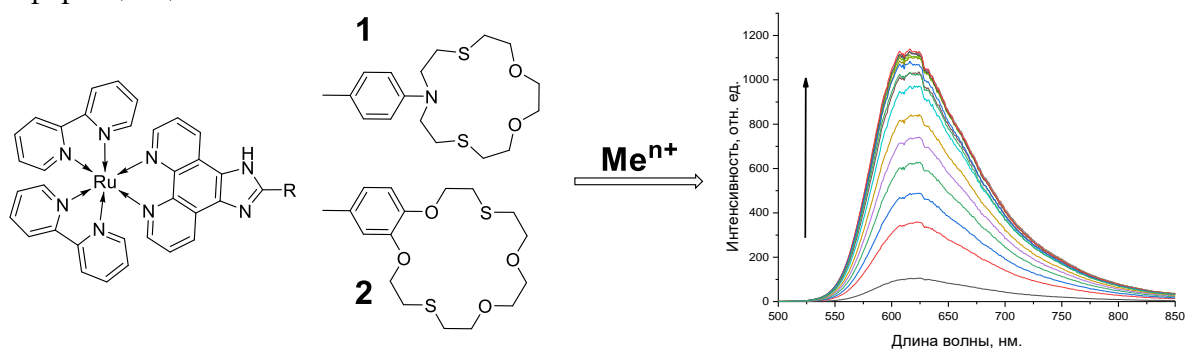


Схема 1

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar S., Singh S., Kumar A., Murthy K.S.R., Singh A. K. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 452, 214272.
2. Conti L., Macedi E., Giorgi C., Valtancoli B., Fusi V. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 469, 214656.
3. Nasriddinov A.F., Tokarev S.D., Platonov V.B., Botezatu A., Fedorova O.A., Rummyantseva M.N., Fedorov Y.V., *Molecules*, **2022**, 27, 5058.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-73-00267.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНЬЮГАТА, СОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВЫЙ ФРАГМЕНТ, С ДНК И СВ[7]

Гнездилов В.Д.^{1,2}, Перевозчикова П.С.^{1,2}, Федорова О.А.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1.

²Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
gnezdilovslava@mail.ru

В настоящее время вызывает значительный интерес исследование бифункциональных конъюгатов, которые включают два компонента, способных выполнять разнообразные функции. В зависимости от свойств данные соединения могут применяться в медицине, например, за счет взаимодействия с такими макромолекулами, как ДНК, кукурбит[*n*]урил и циклодекстрин [1-2].

В данной работе был синтезирован конъюгат **1**, содержащий в своей структуре фотоактивный компонент – гетероциклический аналог стильбена, а также фрагмент стирилового красителя, демонстрирующего сродство к связыванию с различными макромолекулами (Рис. 1). Было показано, что исследуемый конъюгат **1** может образовывать комплексы с ДНК и кукурбит[7]урилом (СВ[7]), причем взаимодействие осуществляется с фрагментом, содержащим положительный заряд. По полученным данным были рассчитаны константы связывания с обеими макромолекулами, показывающими образование комплекса состава 1:1. Также с помощью спектрофотометрического и флуориметрического титрования была изучена возможность образования тройных комплексов состава 1-ДНК-СВ[7].

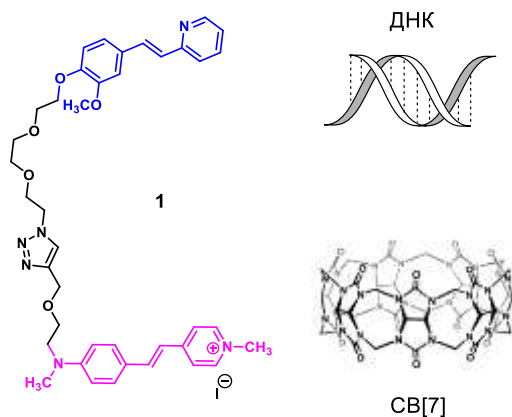


Рис. 3. Структура конъюгата **1**, ДНК и СВ[7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Perevozchikova P.S., Chernikova E.Y., Shepel N.E., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. *Spectrochim. Acta, Part A.*, **2023**, 286, 121971.
2. Klahn P., Bronstrup M. *Nat. Prod. Rep.*, **2017**, 34, 832-885.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20158.

ДИЗАЙН ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ, ДЕКОРИРОВАННЫХ ГЛИКОЛЬ ХИТОЗАНОМ, С УЛУЧШЕННЫМИ МУКОАДГЕЗИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Васильева Э.А.¹, Григорьева М.О.^{1,2}, Валеева Ф.Г.¹, Амерханова С.К.¹, Волошина А.Д.¹, Низамеев И.Р.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 Казанский научный центр РАН, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8*

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

Супрамолекулярная стратегия нековалентной модификации поверхности липосомальных наноносителей может уменьшить недостатки традиционных липосом, такие как низкая стабильность, склонность к слипанию и осаждению. В качестве наноконтейнеров нового поколения предложены хитосомы, которые образуются при взаимодействии липосом и хитозана. Хитозан позволяет наноконтейнерам адсорбироваться на слизистых оболочках, благодаря мукоадгезивным свойствам.

В настоящей работе получены липосомальные наноносители, декорированные гликоль хитозаном, для интраназальной доставки гидрофильных веществ в мозг. Проведен широкий спектр физико-химических и биологических экспериментов по оптимизации состава, оценке стабильности и токсичности наноносителей. Оптимальный состав наноносителей определен путем сравнительного анализа физико-химических характеристик и биологических свойств липосом и хитосом. Нанесение полимера привело к увеличению гидродинамического диаметра липосом от 100 нм до 150-1300 нм и изменению дзета-потенциала от -73 мВ до +50 мВ, что свидетельствует об успешном формировании хитосом. Липосомы, покрытые гликоль хитозаном, показали минимальное влияние на целостность эритроцитов крови и отсутствие цитотоксичности как по отношению к нормальным, так и к раковым клеткам. Полимерное покрытие позволило повысить эффективность инкапсулирования родамина Б на 20% по сравнению с обычными липосомами. В случае хитосом наблюдалось более длительное высвобождение родамина Б по сравнению с его свободной и липосомальной формой. Хитосомы продемонстрировали высокую способность проникать в нормальные и раковые клеточные линии, что было качественно и количественно оценено с помощью проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии. Испытания *in vivo* продемонстрировали успешное проникновение хитосом в мозг крыс после интраназального введения. Полученные результаты подтверждают эффективность разработанных хитосом для биомедицинского применения в качестве потенциальных наноносителей доставки лекарств. Результаты работы являются основой для перехода к решению медико-биологических задач, а именно лечению острых отравлений фосфорорганическими соединениями (ФОС: пестициды, боевые отравляющие вещества). Планируется загрузка реактиватора ацетилхолинэстеразы пралидоксима хлорида (2-ПАМ), который является одним из основных лекарств для комплексного лечения отравлений ФОС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10033.

АМФИФИЛЬНЫЕ ИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЫЧИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Громова Н.И.¹, Богданов И.М.¹, Султанова Э.Д.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.¹

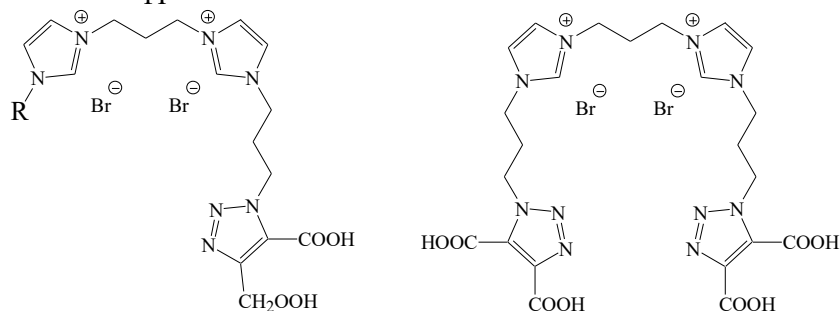
¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

д. 1

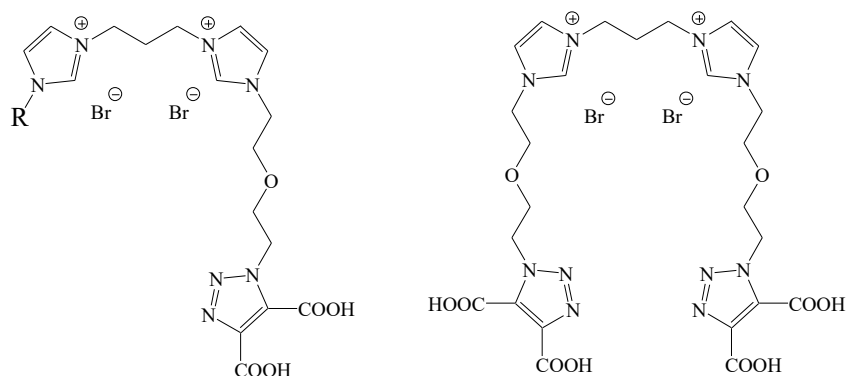
gromovanadia@yandex.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного строения не теряют актуальность в современном мире, являясь ключевыми молекулами, применимых в биомедицинских областях, таких как дерматология, доставка лекарств, противораковое лечение, доставка лекарственных средств, солиubilизация различных субстратов и т.д [1].

В нашей научной группе были синтезированы новые соединения, включающие гидрофильные имидазольные и карбоксильные группы, а также гидрофобные -алкильные фрагменты (Рис. 1). Были изучены агрегационные свойства физико-химическими методами, такими как кондуктометрия, УФ-видимая спектроскопия, флуоресценция и методом динамического светорассеяния. Показано, что алкил-содержащие соединения обладают высокими солиubilизирующими способностями по отношению к гидрофобному красителю Орандж ОТ. К тому же данные соединения образуют комплексы с бычьим сывороточным альбумином, эффективность взаимодействия при этом возрастает с удлинением алкильного фрагмента.



R = -CH₃, -C₄H₉, -C₁₄H₂₈



ЛИТЕРАТУРА

1. Das B., Kumar B., Begum W., Bhattarai A., Mondal M. H., Saha B. *Chemistry Africa*, 2022, 5, 459–480.

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

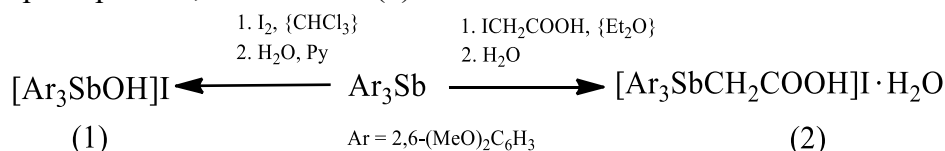
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОДИДОВ ОРГАНИЛСТИБОНИЯ $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{COOH}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ar}_3\text{SbOH}]\text{I}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Макеева Л.Н.¹, Гринишак И.П.¹, Егорова И.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Благовещенский государственный педагогический университет", 675004, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, д.104.
bgpu.chim.egorova@mail.ru

Сурьмаорганические соединения представляют значительный интерес с позиции координационной, органической и бионеорганической химии [1]. Функционализированные ЭОС сурьмы представляют собой молекулярные платформы для создания супрамолекулярных структур. Отдельный интерес представляют водорастворимые формы сурьмаорганических соединений, обладающие высокой биологической доступностью.

Моногидрат иодида *трис*(2,6-диметоксифенил)(2-карбоксиэтил)сурьмы (2) и *трис*(2,6-диметоксифенил)гидроксисурьма (1) получены из *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы. Соединение (1) представляет собой продукт гидролиза дииодида *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы. Соединение (1) перекристаллизовывали из водного раствора пиридина, соединение (2) – из воды.



Строение новых сурьмаорганических соединений (1) и (2) установлено методом монокристаллического РСА; подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Строение (2) доказано также методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.



ORTEP - диаграмма (2) (P = 30%)

ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Arsenyev, T.V. Astaf'eva, E.V. Baranov, A.I. Poddel'sky, S.A. Chesnokov, Mendeleev Commun. (2018) 76–78, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.025>.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ γ -ГЛИЦИНА ПРИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ

Ермолаева Е.К., Гуськов В.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Lee-aria.lee@yandex.ru

Глицин способен кристаллизоваться в виде трёх полиморфов: α , β и γ . Если первые два обладают ахиральной пространственной группой симметрии, то γ -глицин при кристаллизации образует энантиоморфные кристаллы. Поверхность таких кристаллов обладает с супрамолекулярной хиральной. Нами ранее было установлено, что распознавание энантиомеров супрамолекулярно хиральной поверхностью наблюдается только в области высоких заполнений поверхности. Поскольку глицин является одной из важнейших аминокислот и играет ключевую роль во многих биологических процессах, то представляет интерес изучить степень энантиоселективности его поверхности при адсорбции тестовых энантиомеров.

В качестве последних были выбраны энантиомеры ментола. Возможная высокая энантиоселективность кристаллов γ -глицина по отношению к ментолам может быть связана с образованием водородной связи между ментолом и поверхностью γ -глицина. Молекула последнего имеет неподелённые электронные пары на атоме азота и двух атомах кислорода, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям с водородом гидроксильной группы ментола. Также, кислый водород карбоксильной группы может формировать донорно-акцепторные связи с неподелёнными электронными парами кислорода в гидроксильной группе ментола. Как результат, ментол должен взаимодействовать с поверхностью только гидроксильной группой. Это приводит к формированию на поверхности глицина плотного слоя молекул ментола.

Хиральные кристаллы γ -глицина были получены по методике созревания Виедмы. Для достижения большей удельной поверхности кристаллизация протекала на поверхности силикагеля. Адсорбция энантиомеров ментола контролировалась хроматографически на газовом хроматографе Кристалл 5000.2. Использовались растворы D- и L-ментола с концентрацией от 0.1 до 0.6 мг/мл, с последующим добавлением 0.5 г γ -глицина, нанесённого на силикагель, перемешивались на магнитной мешалке в течение часа.

Установлено, что исходных концентрациях D-ментола 250–500 мкг/мл значение адсорбции составляет 3–6 мкмоль/г. Если рассмотреть те же концентрации для L-ментола, то значения адсорбции составляют 33–40 мкмоль/г. Из этого следует, что L-ментол из раствора адсорбируется лучше. При меньших концентрациях энантиомеров ментола разница в их адсорбции значительно меньше. Кристаллы γ -глицина обладают высокой энантиоселективностью по отношению к энантиомерам ментола, что позволило создать способ полупрепаративного выделения ментолов. Стеклообразная колонка длиной 50 см заполнялась модифицированным γ -глицином силикагелем фракции 0.25–0.5 мм. Далее вводилась проба рацемата ментола с концентрацией 350 мг/л. Через колонку пропускаться хлороформ с помощью перильстатического насоса. Пробы элюата на выходе из колонки отбирались объёмом 4 мл и далее анализировались на поляриметре Atago AP-300 (Atago, Japan). Было установлено, что угол вращения плоскости поляризованного света для проб элюата от 8 до 24 мл отрицательный, в то время как для проб от 44 до 60 мл – положительный. Таким образом, можно сделать вывод о том, что силикагель, модифицированный γ -глицином способен к хиральному распознаванию, и L-ментол адсорбируется лучше, чем D-ментол.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-73-10079.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ О-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И CsCuCl₃ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ

Зиновьев И.М., Сафина Д.Д., Гуськов В.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
Ilyaya97@gmail.com

Традиционно хиральное распознавание предполагает наличие селектора – асимметричного атома углерода в молекуле. Энантиомер, взаимодействуя с селектором, образует диастереомерную пару с различающимися физико-химическими свойствами. Однако возможности по улучшению энантиоселективности на основе молекулярной хиральности на сегодняшний день практически исчерпаны. Поэтому возникает необходимость поиска хиральных селекторов, имеющих иной элемент асимметрии.

Интерес представляют системы, обладающие супрамолекулярной хиральностью. Супрамолекулярная хиральность возникает за счёт асимметричного взаимного пространственного расположения нескольких молекул, атомов или ионов. Элемент асимметрии наблюдается на более высоком уровне иерархии материи, чем молекулы. Супрамолекулярная хиральность наблюдается для 2D слоёв, 1D спиралей, 3D энантиоморфных кристаллов и ряда других объектов. В данной работе в качестве объектов исследований были выбраны кристаллы орто-толуиловой кислоты и CsCuCl₃. Они не имеют асимметричного атома углерода, однако способны кристаллизоваться в конгломераты, обладающие хиральной пространственной группой. Хиральные кристаллы были получены путем кристаллизации в условиях созревания Виедмы. В работе изучалась способность данных кристаллов к распознаванию энантиомеров в процессах адсорбции. Изотермы адсорбции были получены в условиях газовой хроматографии в случае чистых кристаллов; кинетические закономерности изучались при адсорбции из растворов. В последнем случае кристаллы выращивались на силикагеле.

По полученным изотермам адсорбции лимоненов на кристаллах орто-толуиловой кислоты видно, что последние способны к хиральному распознаванию. Наибольшие различия достигались при 50 и 60°C в областях высоких парциальных давлений, коэффициенты селективности при этом были равны 1.23 и 1.21 соответственно. На силикагеле, модифицированном кристаллами орто-толуиловой кислоты, были обнаружены различия в адсорбции энантиомеров ментола. Наибольшая энантиоселективность достигалась при концентрациях 70 мкг/см³. При проведении кинетического эксперимента было выявлено, что энантиомеры ментола на силикагеле, модифицированном о-толуиловой кислотой, адсорбируются с разной скоростью.

Кристаллы CsCuCl₃ показали способность к распознаванию α-пиненов, в то время как для лимоненов были получены практически линейные изотермы и различий в адсорбции не наблюдалось. Наибольший коэффициент энантиоселективности в температурном диапазоне от 80 до 150°C составил 1.22. Различия в адсорбции ментолов меньше, чем для кристаллов о-толуиловой кислоты. Изотермы совпадали вплоть до достижения монослоя при величине адсорбции 45 мкмоль/г. Различия в величинах адсорбции наблюдались как в равновесной, так и кинетической области.

Таким образом показано, что изученные кристаллы орто-толуиловой кислоты и CsCuCl₃ обладают способностью к хиральному распознаванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10079.

ДИЗАЙН НОВЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Игнатъева Е.А.¹, Габдрахманова Ф.Б.², Парфенов А.А.², Клешина С.Р.²,
Миронова Д.А.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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.

chedterki@gmail.com

Каликс[4]арены являются привлекательной синтетической платформой для создания супрамолекулярных систем, способных к молекулярному распознаванию. Ранее было показано, что функционализация каликсаренов азо-группами с анионными фрагментами может способствовать комплексообразованию типа «хозяин-гость» с родаминовыми красителями [1,2]. Эти супрамолекулярные комплексы были предложены для визуализации гипоксии.

Гипоксия – состояние, при котором клетки и ткани, окружающие опухоль, не снабжаются кислородом в должной мере. В такой среде хорошо восстанавливаются азо-связи, что и было взято за основу супрамолекулярного подхода к визуализации гипоксии: в составе комплекса родаминовый краситель не дает флуоресцентного отклика, но попадая в гипоксическую область, высвобождается и начинает люминесцировать.

Таким образом, целью данной работы является синтез дизамещенных азо-каликс[4]аренов **1,2** в конформации конус, изучение их комплексообразования с родаминовыми красителями (рисунок 1).

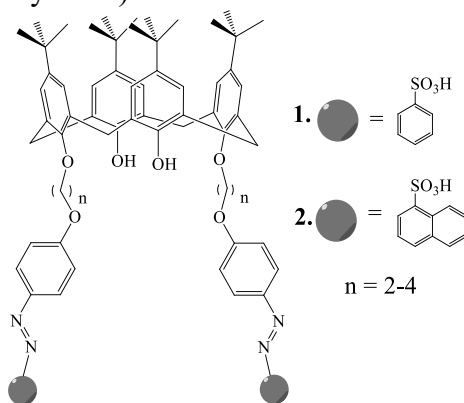


Рисунок 1

Структура полученных соединений была доказана комплексом физико-химических методов анализа. Методами люминесцентного титрования показано, что полученные азо-производные образуют комплексы «хозяин-гость» с родаминовыми красителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mironova D., Burilov V., Galieva F. et al. *Molecules*, **2021**, 26(18), 5451.
2. Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z. et al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00138.

Новая структура статей и условия быстрой публикации в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая» (Russian Chemical Bulletin)

Коннова Г.Н.

*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: izvan@ioc.ac.ru*

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru), англоязычная — на сайте Springer (<http://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферировается ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе органическую химию, химию гетероциклических соединений, химию природных соединений и их аналогов, биополимеров, медицинскую химию и химию материалов, современные каталитические и физико-химические методы синтеза*.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: <http://www.russchembull.ru>.

*В 2022—2024 гг. в журнале были опубликованы статьи по следующим направлениям:

Молекулярное распознавание и химия «гость—хозяин» (см. например, 2023 г., № 9: 2154; 2024 г. № 3: 674; № 4: 849, 1052); **самосборка и самоорганизация** (см., например, 2023 г., № 9: 2006, 2062; 2024 г. № 1: 117; № 2: 243, 283, № 3: 567, 644, 653, ; **биометрические функциональные супрамолекулярные системы** (см., например, 2023 г., № 9: 2171); **неорганическая супрамолекулярная химия** (см., например, 2024 г., № 1: 14; № 2: 461; № 3, 465, 681); **инженерия кристаллов** (см., например, 2023 г., № 11: 2649; 2024 г., № 2: 348; № 4: 751, 804; **разработка супрамолекулярных и наноматериалов** (см., например, 2023 г., № 12: 2791; 2024 г., № 4: 814, 828, 890; **супрамолекулярные системы в биологии и медицине** (см., например, 2024 г., № 4: 834.

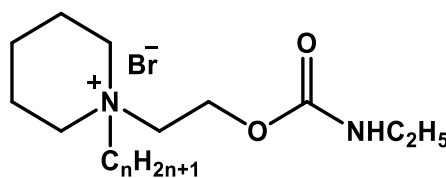
АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ С ЭТИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Бекренев Д.Д., Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М., Васильева Э.А.,
Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный
центр РАН, 420088, Россия,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д.8.
ruwana1994@mail.ru*

Катионные амфифилы обладают разнообразными полезными свойствами, что позволяет применять их в различных сферах промышленности, сельского хозяйства и медицины. Определенными преимуществами в этом плане обладают катионные ПАВ, содержащие в своей структуре карбаматный фрагмент. Возможность образования карбаматными ПАВ водородных связей приводит к снижению значений критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах, что позволяет уменьшить их дозировку при практическом использовании.

В настоящей работе синтезирована и исследована гомологическая серия пиперидиниевых ПАВ, содержащих этилкарбаматный фрагмент в головной группе.



Структурная формула пиперидиниевых ПАВ с карбаматным фрагментом
($n = 12, 14, 16$).

С привлечением ряда физико-химических методов количественно охарактеризовано агрегационное поведение новых ПАВ. Методами тензиометрии и кондуктометрии определены значения ККМ и рассчитаны параметры адсорбции на границе раздела фаз. Показано, что введение карбаматного фрагмента в структуру ПАВ снижает ККМ в 2 раза по сравнению с их незамещенными аналогами. Спектрофотометрическим методом охарактеризована способность синтезированных ПАВ солюбилизировать гидрофобные соединения, в том числе краситель Оранжевый OT и инсектицид карбофуран. Установлено, что присутствие катионных ПАВ способствовало увеличению растворимости карбофурана в 2-3 раза. Показано, что применение пиперидиниевых ПАВ с этилкарбаматным фрагментом в качестве адъювантов в инсектицидных композициях позволяет улучшить смачивание обрабатываемых поверхностей и способствует проникновению карбофурана в растение, повышая тем самым его эффективность при борьбе с вредителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №23-73-10033.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ О-Н...О И О-Н...N ТИПА КАК СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ В ФОРМИРОВАНИИ ХИРАЛЬНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНА В ТВЕРДОЙ 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 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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 являются важными гетероциклическими соединениями, которые проявляют многообещающую фармакологическую активность, то есть противоопухолевую, антиоксидантную, противомикробную, противотуберкулезную и т.д. [1]. В связи с этим данная работа посвящена синтезу и изучению супрамолекулярной организации в кристаллической фазе новых производных тиазоло[3,2-а]пиримидина (Рис. 1).

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 водородных связей О-Н...N и О-Н...О типа. [2,3]

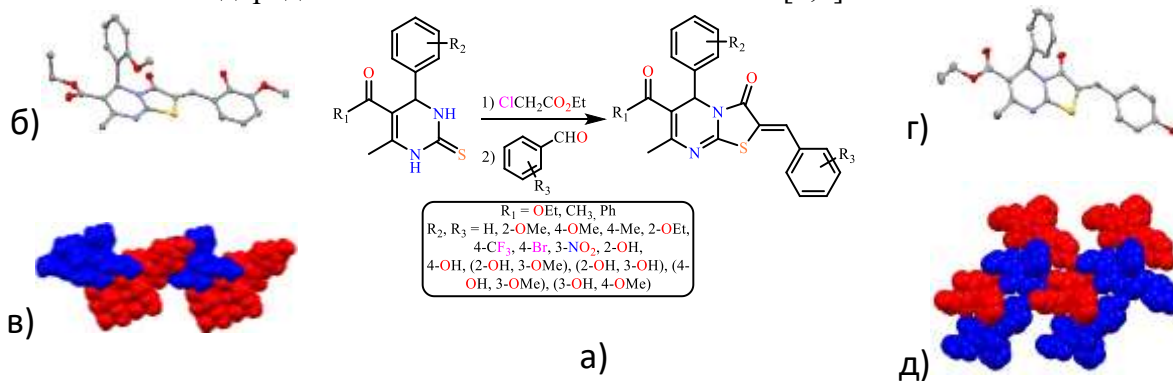


Рис. 1. а) Схема синтеза 2-арилметилендифтиазоло[3,2-а]пиримидина; б), г) геометрия полученных соединений в кристаллической фазе; в), д) супрамолекулярная организация в кристаллической фазе синтезированных соединений. Красным и синим цветом S- и R-изомеры, соответственно.

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.

НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ДОКСОРУБИЦИНОМ ДЛЯ УСИЛЕННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

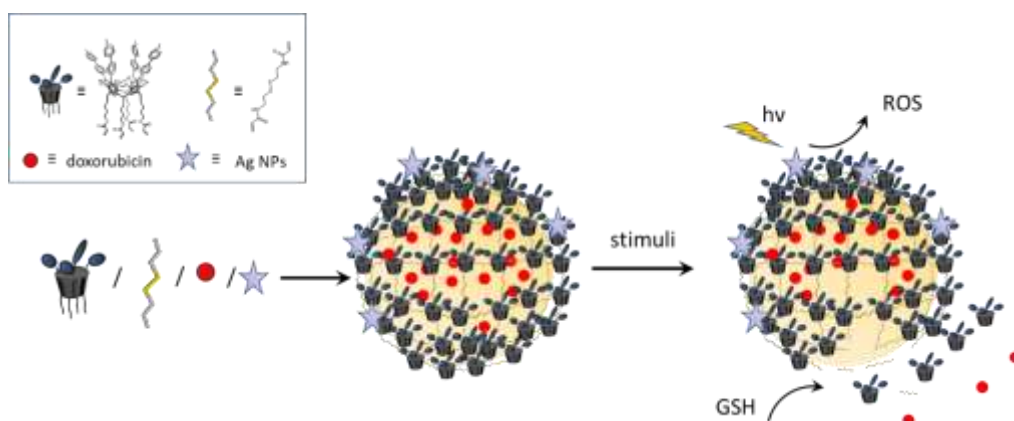
Масленников А.А.¹, Зиганшина А.Ю.², Антипин ИС.¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

²Институт органической и физической химии им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8.
andrey.maslennikov.02@mail.ru

Комбинированная терапия, объединяющая различные функциональные препараты, становится все более популярным методом лечения, особенно в онкологии, благодаря сочетанию преимуществ разных подходов к борьбе с раком. Когда применяются противораковые препараты в комбинации, их эффективность может значительно возрасти за счет синергетического эффекта, а также возможности уменьшить дозировки каждого препарата, что ведет к снижению риска возникновения побочных эффектов. Комбинация фототерапии и химиотерапии также может быть эффективным подходом в лечении рака, поскольку фототерапия может быть направлена на локальные очаги опухоли, в то время как химиотерапия способна уничтожить как локальные, так и метастатические клетки. Этот подход может дать возможность более полного и комплексного лечения рака на разных уровнях его проявления [1].

В ходе данного исследования был разработан новый наноразмерный композитный материал для применения в противораковой терапии. Нанокompозит состоит из полимерного носителя с инкапсулированным лекарственным препаратом доксорубицином и покрыт наночастицами серебра. Было показано, что наночастицы серебра способствуют ускоренному образованию активных форм кислорода, тогда как высвобождение доксорубицина достигается в окружающей среде с повышенным содержанием глутатиона, что характерно для раковых клеток. В презентации будут представлены данные о синтезе композита, его структуре и свойствах, включая информацию об образовании активных форм кислорода и активации доксорубицина.



ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Cerrato A., Mattheolabakis G., Spano D. *Front Oncol.*, 2022, 12, 842114.

СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ТРИАЗОЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВОГО РЯДА

Муртазин А.Р.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Габитова Э.Р.^{1,2}, Нефедова А.А.², Овсянников А.С.², Французова Л.В.², Лодочникова О.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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
mailto:mailyan.2002@inbox.ru

Синтез и изучение триазолильных производных является одним из наиболее перспективных направлений в современной органической химии. Это связано с огромным многообразием их свойств, обусловленных уникальным строением. 1,2,3-Триазолы обладают высокой биологической активностью и находят применение в качестве лекарственных препаратов. [1]

Так же триазолильные производные могут служить эффективными моно- или мультидентатными координирующими лигандами с тремя потенциальными азотсодержащими координационными центрами и гетероароматическим кольцом, предлагающими несколько путей для нековалентных взаимодействий. К ним относятся: водородные связи, π - π -стекинг- и C-H \cdots π -взаимодействия [2]. В связи с этим данная работа посвящена синтезу и изучению супрамолекулярной организации в твёрдой фазе новых триазолильных производных на основе тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (Рис. 1).

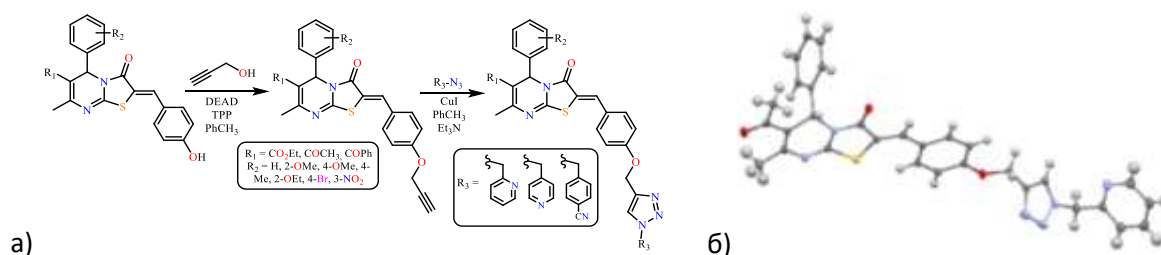


Рис. 1. а) Схема синтеза триазолильных производных на основе 2-(4-гидроксibenзилиден)тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов; б) геометрия триазолильного производного тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei, J.J. et al. *Chin Pharm J.* **2011**, 46, 481-485.
2. Urankar, D. et al. *Crystal growth & design* **2010**, 10(11), 4920-4927.

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

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИРАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ РАНЕЕ НЕДОСТУПНЫХ 3-АРИЛ-2,3-ДИГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИН-2-КАРБОКСИЛАТОВ

Петрова А.Ю.¹, Агарков А.С.^{1,2}, Кожихов А.А.², Французова Л.В.²,
Лодочникова О.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук", 420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
alesya.petrova02@gmail.com

Химия бициклогетероциклических соединений - одно из важнейших направлений современной химии гетероциклических соединений. К подобным структурам относятся производные 5*H*-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, о модификациях которых известно мало [1]. При этом сведения о реакционной способности с *O*-нуклеофилами в литературе отсутствуют. Поэтому был применен один из эффективных альтернативных методов активации - микроволновое облучение, что позволило значительно сократить время реакций, а главное повысить выходы продуктов [2], в составе которых образуется только одна пара стереоизомеров: *S*-,*R*-,*R*- и *R*-,*S*-,*S*-изомеры с *транс*-ориентацией между заместителями при асимметрических атомах углерода. Таким образом, данная работа посвящена получению новых 2,3-дизамещенных производных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидина реакцией 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с метиловым спиртом в присутствии пиридина в условиях микроволновой активации [3].

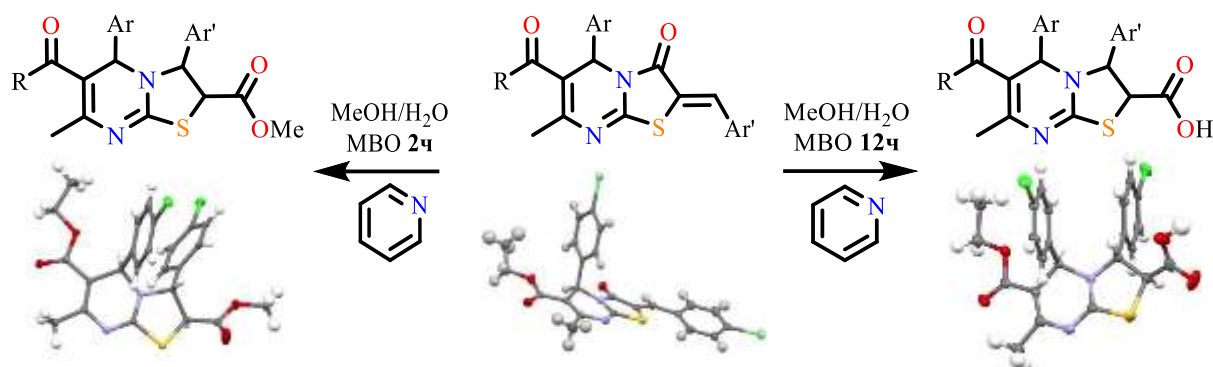


Рисунок 1. Получение 2,3-дизамещенных производных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nagarajaiah H.M. et al *J. Chem. Sci.* **2015**, 127(3), 467-479.
2. Fairsoosa J. et al. *ChemistrySelect.* **2020**, 5(17), 5180-5197.
3. Агарков А.С. и др. *Докл. АН.*, **2022**, 505, 50-57.

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

АГРЕГАТЫ НА ОСНОВЕ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК НАНОСИТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Разуваева Ю.С.¹, Кашапов Р.Р.¹, Кашапова Н.Е.¹, Загиншина А.Ю.¹, Сальников В.В.²,
Захарова Л.Я.¹

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

² Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Республика Татарстан, 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2
julianner@mail.ru

Супрамолекулярная самосборка с участием амфифильных и полимерных молекул является перспективным подходом для создания систем доставки лекарств. Солюбилизация лекарств в супрамолекулярные наноконтейнеры повышает их терапевтическую эффективность за счет защиты от преждевременной деградации и неконтролируемого высвобождения. В случае липофильных лекарств солюбилизация в коллоидные частицы позволяет значительно повысить их водную растворимость. В данной работе исследована совместная агрегация натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и виологеновых каликс[4]резорцинов, содержащих на нижнем ободе алкильные заместители различной длины (VR-Cn, рис. 1). СМС является биосовместимым, биоразлагаемым и нетоксичным полисахаридом. Большое количество карбоксильных групп, содержащихся в молекуле СМС, обеспечивают возможность электростатического взаимодействия с положительно заряженными фрагментами макроциклов. Широким набором физико-химических методов исследована совместная агрегация в растворах VR–СМС и показано, что размер и свойства данных частиц определяются длиной алкильных заместителей в структуре макроцикла и зависят от зарядового соотношения VR:СМС в смешанной системе. На примере гидрофобного флавоноида кверцетина было показано увеличение солюбилизирующей способности для систем VR–СМС по сравнению с индивидуальными полимером и макроциклом. Смешанные агрегаты с избытком СМС способны также связывать гидрофильный противоопухолевый препарат доксорубин за счет электростатических взаимодействий между полимером и лекарством. Скорость высвобождения доксорубина в кислой среде значительно превышает высвобождение в нейтральной среде, что оптимально для доставки в опухолевые ткани.

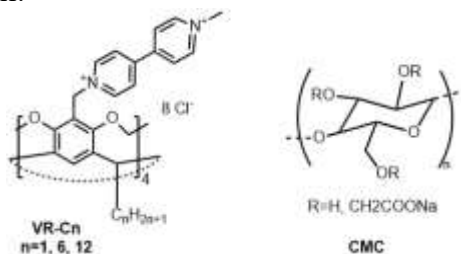


Рисунок 1. Структурные формулы виологеновых каликс[4]резорцинов и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.

ДВУХМОДАЛЬНЫЙ КОНТРАСТНЫЙ АГЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ Fe_3O_4 И СОЕДИНЕНИЯМИ Mn^{2+} . ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ НА МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Смекалов Д.И.¹, Бочкова О.Д.^{1,2}, Степанов А.С.², Мустафина А.Р.²

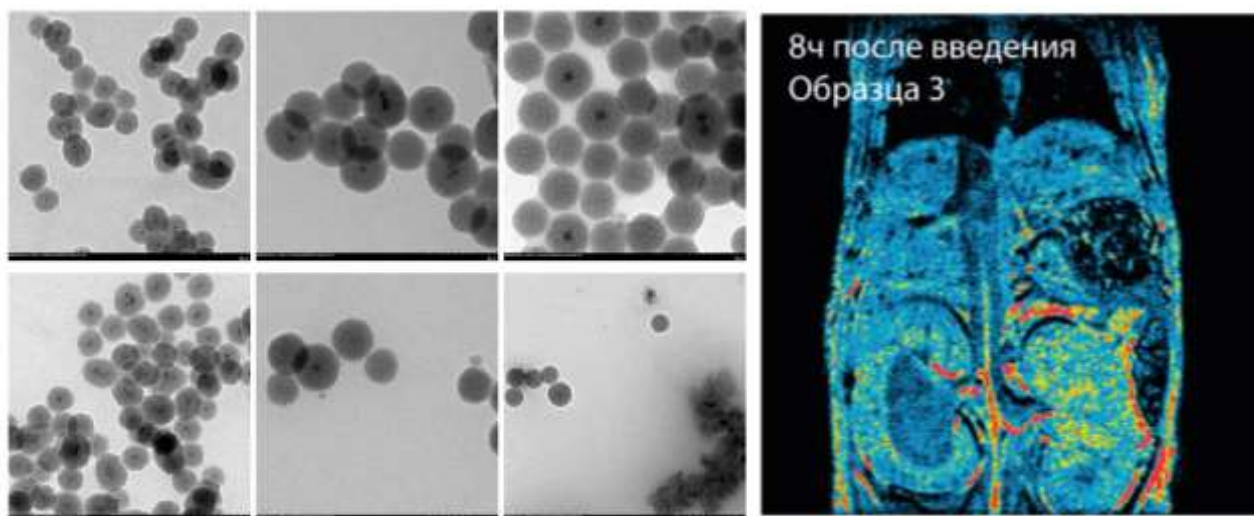
¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казанский научный центр, Российская Академия Наук, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8.
danya.smekalov.04@mail.ru

Двухмодальные контрастные агенты позволяют расширить диагностические возможности метода магнитно-резонансной томографии, за счет одновременной работы в двух контрастных режимах, обеспечивая тем самым улучшенную специфичность и чувствительность визуализации патологических процессов. В качестве компонента для получения T_2 -взвешенного изображения были выбраны магнитные железоксидные наночастицы Fe_3O_4 , для получения T_1 -взвешенных изображений – соединения марганца(II). Матрицей для объединения двух компонентов послужили наночастицы диоксида кремния.

В структуре наночастиц варьировались природа поверхностных функциональных групп (амино- и силанольные группы), диаметр железоксидных наночастиц Fe_3O_4 (5, 13 и 22 нм), соединения Mn^{2+} (ионы Mn^{2+} и комплекс марганца(II) с парасульфوناتоиакаликс[4]ареном). Наночастицы всех типов обладают высокими значениями продольных и поперечных релаксивностей в растворе.

В результате проведенных исследований динамики изменения уровня МРТ сигнала на T_1 и T_2^* -взвешенных изображениях мозга и внутренних органов мыши в течение 1440 минут было обнаружено, что при внутривенном введении наноразмерного контрастного агента происходит значительное увеличение МРТ сигнала в мозге почках, печени, желчном пузыре и кишечнике животного.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00010.

ДИСПИРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНЫ: СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Третьякова Д.А.¹, Агарков А.С.², Нефедова А.А.², Мингажетдинова Д.О.¹, Овсянников А.С.², Литвинов И.А.², Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8
darya.tretyakova@yandex.ru

Синтез новых диспиротиазолопиримидинов представляет собой перспективное направление, так как и производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов и соединения, содержащие спирооксоиндольные каркасы, проявляют большой спектр биологической активности: противовоспалительную, противомикробную, антибактериальную [1-3]. Было установлено, что продукты реакции представляют интерес с точки зрения стереоизомерных аспектов и особенностей протекания конденсации, так как образуется только одна пара диастереомеров с анти-эндо ориентацией спироциклической части (Рисунок 1,2).

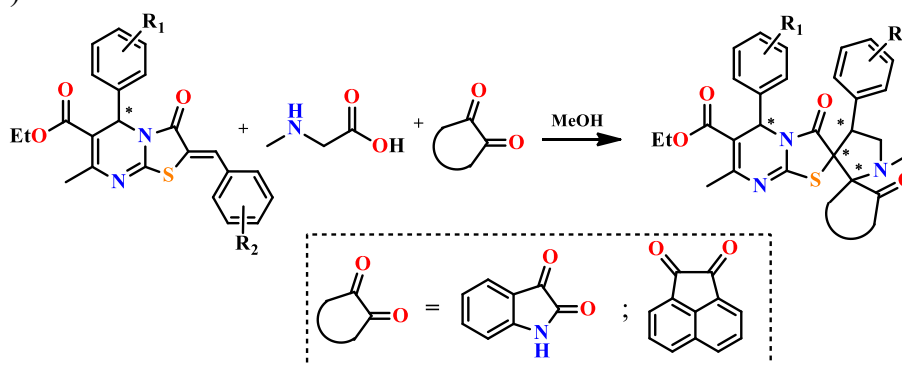


Рисунок 1. Схема получения диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидинов

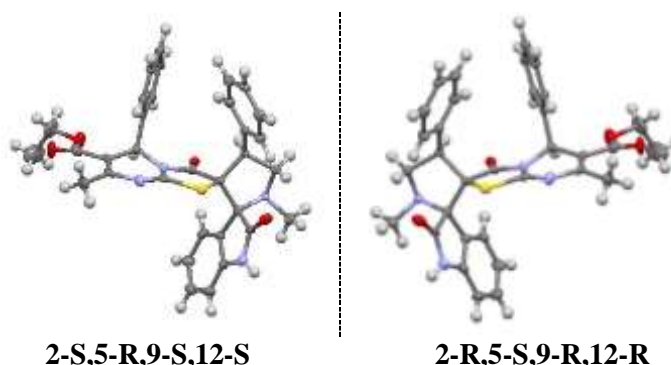


Рисунок 2. Супрамолекулярная самоорганизация производного диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидина кристаллической фазе

ЛИТЕРАТУРА

1. Yanling Ji, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 2850–2864.
2. A. Keshari, et al. *Med. Chem.* **2017**, 17, 1488–1499.
3. Izmet'sev A.N. et al. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 16359.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА НА ЦЕОЛИТОПОДОБНОМ МАТЕРИАЛЕ БОРОФОСФАТА МЕДИ $\text{LiCu}_2[\text{B}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Утеева Ж.Д.¹, Мансурова Э.Р.¹, Гуськов В.Ю.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32,
uteeva_zhanna@mail.ru

Лекарственные препараты, в составе которых имеются смеси энантиомеров, могут оказывать негативное влияние на здоровье человека. Например, L-ДОФА успешно применяют при лечении паркинсонизма, тогда как у D-ДОФА фармакологической активности нет. Одна форма энантиомера может не оказывать никакого влияния, но при этом происходит кратное увеличение дозировки лекарственного препарата, что также может негативно сказаться на здоровье человека. Поэтому находят все большее применение хиральных неподвижных фаз при разделении рацемических смесей из-за их способности к хиральному распознаванию энантиомеров.

В связи с этим большой интерес имеет использование хиральных неподвижных фаз, структура которых имеет супрамолекулярную хиральность. Супрамолекулярная хиральность может быть получена из молекул хирального компонента, комбинации хиральных и ахиральных молекул или исключительно ахиральных молекул. Супрамолекулярная хиральность во многом зависит от способа сборки молекулярных компонентов. К последним можно отнести энантиоморфные кристаллы, например, металлоорганические каркасы и цеолитоподобные материалы.

В данной работе был исследован хиральный борофосфат меди $\text{LiCu}_2[\text{B}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ [1], хиральность которого была определена с помощью спектров кругового дихроизма, при том, что синтез был проведен из ахиральных веществ. Были изучены изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена и лимонена на данном сорбенте. Изотермы показали, что данный сорбент обладает способностью к хиральному распознаванию энантиомеров. Но для применения данного сорбента в препаративном разделении энантиомеров, необходимы данные адсорбции из растворов.

В качестве адсорбируемых энантиомеров были выбраны изомеры аминокислоты триптофана. Адсорбция при постоянном перемешивании проводилась из водного раствора с концентрацией 100 мкг/мл, масса сорбента составила 2 г. Контроль концентрации энантиомеров триптофана осуществлялся с помощью спектрофотометра при рабочей длине волны 300 нм.

При анализе кинетических кривых энантиомеров видно, что кривые не совпадают. На начальном этапе адсорбции заметно, что адсорбция обоих энантиомеров не наблюдается до 60 минуты для D-триптофана и до 90 минуты для L-триптофана. После наблюдали резкий скачок в адсорбции как для D-триптофана, так и для L-триптофана. К 120 минуте в системе установилась равновесие. Коэффициент энантиоселективности равен 6.08.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miao Yang, Xinjie Li, Jihong Yu, Jingran Zhu, Xiaoxia Liu, Genfu Chene and Yan Yanc. // Dalton Trans., 2013, T. 42, C. 6298–6301

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00119.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

Федосеева А.А.¹, Султанова Э.Д.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова-обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия 420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, д. 8
afedoseewa03@gmail.com

Амфифильные дендримеры — это молекулы, которые привлекают большое внимание в различных областях. Они широко используются для доставки лекарств, диагностики и терапии, а также в качестве нанореакторов для стабилизации каталитически активных наночастиц. В настоящее время принципы самосборки молекул применяются для получения разнообразных композитов, которые успешно находят свое применение в медицине, пищевой промышленности, косметике, фармацевтике, катализе, нефтехимии и химии полимеров. Каликсарены являются важным молекулярным ядром для получения амфифильных дендримеров, благодаря своим уникальным свойствам.

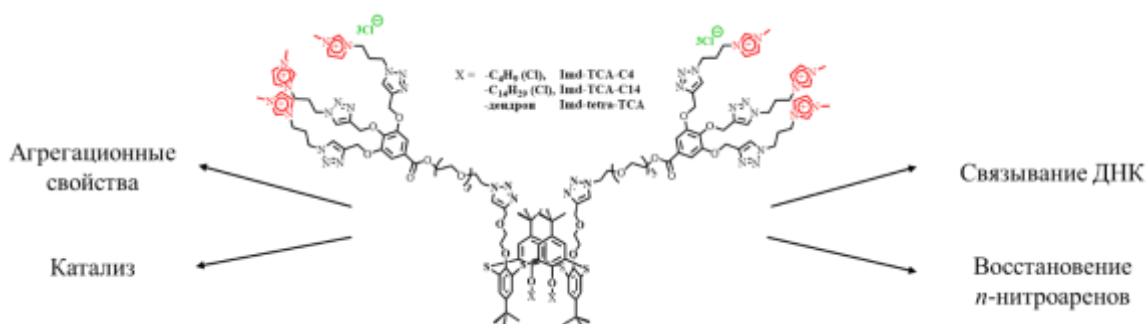
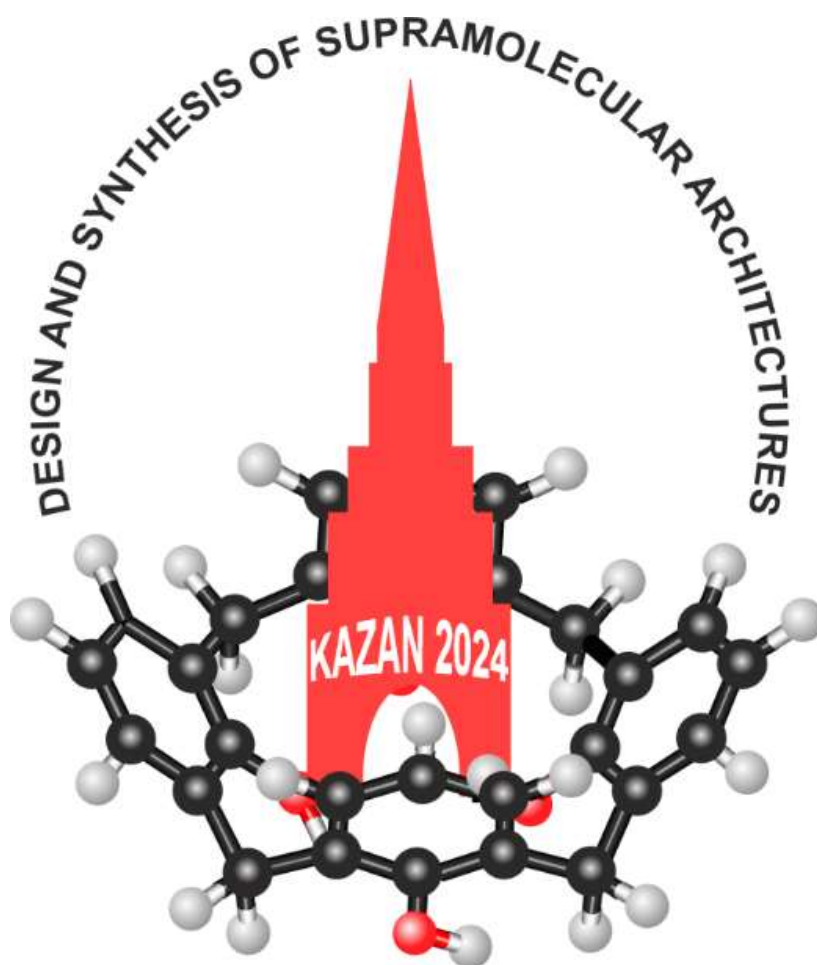


Рис.1. Новые амфифильные дендримеры и их свойства.

В нашей группе были получены новые самособирающиеся дендримеры первого поколения на основе тиакаликсарена с разветвлением через галловую кислоту (рисунок 1), содержащие этиленгликолевые, триазольные и имидазольные фрагменты. Была изучена их сольбилизирующая емкость при помощи красителя Оранж ОТ. Дендримеры использовались в качестве органической матрицы для получения гибридных систем с высокой каталитической активностью при восстановлении *n*-нитроаренов.

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



ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ
ABSENTEE PARTICIPATION

SELF-ASSEMBLY OF 14- AND 21-MEMBERED HEXAAZAMACROCYCLES BY CYCLODIMERIZATION OR CYCLOTRIMERIZATION OF 4-(4-OXOPENT-2-YL)THIOSEMICARBAZIDE AND ITS HYDRAZONE

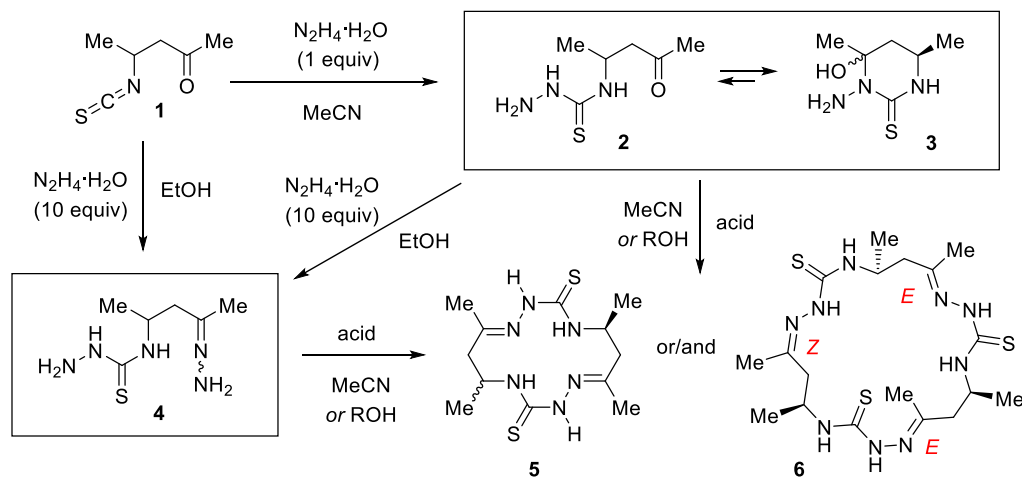
Fesenko A.A.¹, Grigoriev M.S.², Shutalev A.D.¹

¹ N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky Ave., 119991 Moscow, Russia
af240182@yandex.ru

² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky Ave., 119071 Moscow, Russia

The chemistry of polyazamacrocycles (PAMs) is currently one of the most rapidly developing areas of heterocyclic chemistry. The great interest in PAMs is primarily due to their ability to bind various cations, anions, and neutral molecules. To date, a large variety of PAMs with various ring sizes, number and location of nitrogen atoms, and levels of unsaturation have been prepared and studied. Nevertheless, the synthesis of novel PAMs with interesting properties is of great importance. Here, we report on unprecedented self-assembly of a novel 14-membered cyclic bis-thiosemicarbazone **5** or/and a 21-membered cyclic tris-thiosemicarbazone **6** from 4-(4-oxopent-2-yl)thiosemicarbazide **2** or its hydrazone **4**.

Starting material, a 90:10 equilibrium mixture of hydroxypyrimidine-2-thione **3** and its acyclic isomer, thiosemicarbazide **2**, was prepared in a 93% yield by the reaction of isothiocyanato ketone **1** with hydrazine hydrate (1 equiv). Treatment of the **2+3** mixture or isothiocyanate **1** with excess hydrazine hydrate (10 equiv) gave hydrazone **4**.



We found that, under the acidic conditions (TsOH; NH₂OH·HCl; N₂H₄+TsOH, 1:2, etc), the **2+3** mixture or hydrazone **4** undergo cyclooligomerization to afford macrocycle **5** (80:20 mixture of *cis*- and *trans*-isomers) and macrocycle **6** (single stereoisomer). Thorough study of the influence of various factors on the direction of macrocyclization provided the optimal conditions for the highly selective formation of each of the macrocycles in excellent yields. Plausible pathways for the formation of compounds **5** and **6** have been proposed based on the experimental data and the DFT calculations. Structures of these macrocycles were unambiguously confirmed by IR, 1D and 2D NMR spectroscopy, high- and low-resolution mass spectrometry, elemental analysis, as well as by single crystal X-ray diffraction.

This research was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 23-23-00324).

COMPLEX FORMATION BETWEEN POLYVINYL ALCOHOL AND DIETHYLENE GLYCOL-SUBSTITUTED CHLOROPHYLL A DERIVATIVES

Gradova M.A.¹, Startseva O.M.², Yabbarov N.G.³, Nikolskaya E.D.³, Belykh D.V.⁴

¹*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119991, Kosygina Str., 4, Moscow, Russia*

²*Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, 167001, Oktyabrsky Pr., 55, Syktyvkar, Russia*

³*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334, Kosygina Str., 4, Moscow, Russia*

⁴*Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 167982, Pervomaiskaya Str., 48, Syktyvkar, Russia*

m.a.gradova@gmail.com

Modern chlorin-based photosensitizers are promising agents for photodynamic therapy and photodiagnosics due to their intense absorption and fluorescence, high singlet oxygen quantum yields, selective accumulation in malignant tissues, and low dark cytotoxicity. The main problem when used in clinical practice is their intrinsic tendency to aggregate in polar media, which significantly reduces their photochemical activity. To stabilize monomolecular forms of chlorins in aqueous media various polymer stabilizers are used, in particular, poly-*N*-vinylpyrrolidone, which is well known for its high affinity towards chlorophyll *a* derivatives. In addition, there are several reports in the literature on the chlorin binding to polyvinyl alcohol (PVA) [1]. This work describes complex formation between a number of diethylene glycol-substituted chlorophyll *a* derivatives with partially hydrolyzed (87-90%) PVA ($M_w = 30-70$ kDa). In the presence of 0.1–1% PVA a sharp increase both in fluorescence intensity and in photodynamic activity of the chlorophyll derivatives was observed due to stabilization of their monomolecular form upon binding to the polymer matrix. This binding has also been confirmed by the independent methods [2]. A similar behavior was observed for a number of structurally related amphiphilic chlorophyll *a* derivatives in aqueous solutions of PVA, and the presence of an exocycle in the molecule did not have any noticeable effect on the binding efficiency to the polymer matrix. The maximum effect was observed for a component ratio of 1 mg of chlorin per 3 g of PVA. In an aqueous solution of another polymer with a similar structure - polyethylene glycol (PEG, $M_w = 40$ kDa) with a close viscosity value, no binding was observed, which excludes the additive effect of viscosity on the photophysical processes and suggests the key role of hydrogen bonds formed by the hydroxyl groups of PVA in the binding of chlorin molecules to the polymer matrix. Another possible mechanism of chlorin solubilization can be associated with the formation of micelle-like structures in an aqueous PVA solution due to the amphiphilic nature of the partially hydrolyzed polymer [3].

LITERATURE

1. Gavrina A.I., et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2018**, 178, 614-622.
2. Sokol M.B., et al. *Pharmaceutics*, **2024**, 16, 126.
3. Umemoto Y., et al. *J. Drug Delivery Sci. & Technol.*, **2020**, 55, 101401.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Supramolecular Structure of the Ruthenium Cluster $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ and Investigation of Its Catalytic Properties in the Water Oxidation Reaction

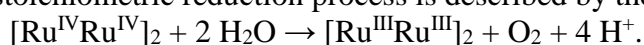
Iliashchenko V.Yu.¹, Dzhabieva Z.M.¹, Dzhabiev T.S.¹

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432, Russian Federation, Moscow region, Chernogolovka, Academician Semenov avenue 1
virineya_lam@mail.ru*

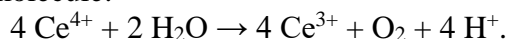
No alternative to solar energy over the long run. It is clear that, in the future, energy demands will be satisfied via solar radiation transformed into a convenient energy carrier (heat, chemical fuel, electricity, etc.) by some method. One of the promising ways for transforming solar energy is its biomimetic recycling, which is similar to oxygenic photosynthesis to a certain extent and is therefore called "artificial photosynthesis". The aim of artificial photosynthesis is the photoinduced water splitting to hydrogen, which is an environmentally friendly chemical fuel, and water oxidation products. In addition to the photophysical and photochemical stages, artificial photosynthesis includes two catalytic stages, of which the stage of water oxidation with single-electron oxidizing agents is less developed.

Here we report on the synthesis of a new ruthenium binuclear complex $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ (**1**). Molecular structure of **1** was determined by X-ray diffraction. Thermoanalytical studies of and infrared and electronic spectroscopy studies showed that **1** is not only highly thermally stable and chemically stable in an acidic environment, but also is an active water oxidation catalyst.

The mechanism by which $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ is reduced to $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ in HCl solution has been elucidated using of electrochemical and spectrophotometric methods. In dilute acid solution the reduction mechanism proceeded, through a dimeric intermediate of mixed oxidation state, but that in 2.5 M HCl and greater, no intermediate compound was formed. In dilute HCl electrolytes, dimeric intermediate of mixed oxidation state undergoes a rapid ligand exchange which renders its reoxidation more reversible. The stoichiometric self-reduction reaction of a binuclear complex $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ in 3 M HCl was studied by the spectrophotometric method. Kinetics of the disappearance of $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ described by a bimolecular law with a reaction rate constant $k = 0.22 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ up to 80 % conversion. The stoichiometric reduction process is described by the equation



The catalytic water oxidation by the one-electron oxidant $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in the coordination sphere of $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}]_2$ also leads to four-electronic oxidation of two water molecules into one oxygen molecule:



The oxygen formation rate is high (turnover frequency TOF = 0.012 mmol / min), the turnover number of the catalyst during 3 h of the reaction TON = 260.

This work was performed in accordance with the state task of the Federal Agency for Scientific Organisations (no. FFSG-2024-0004).

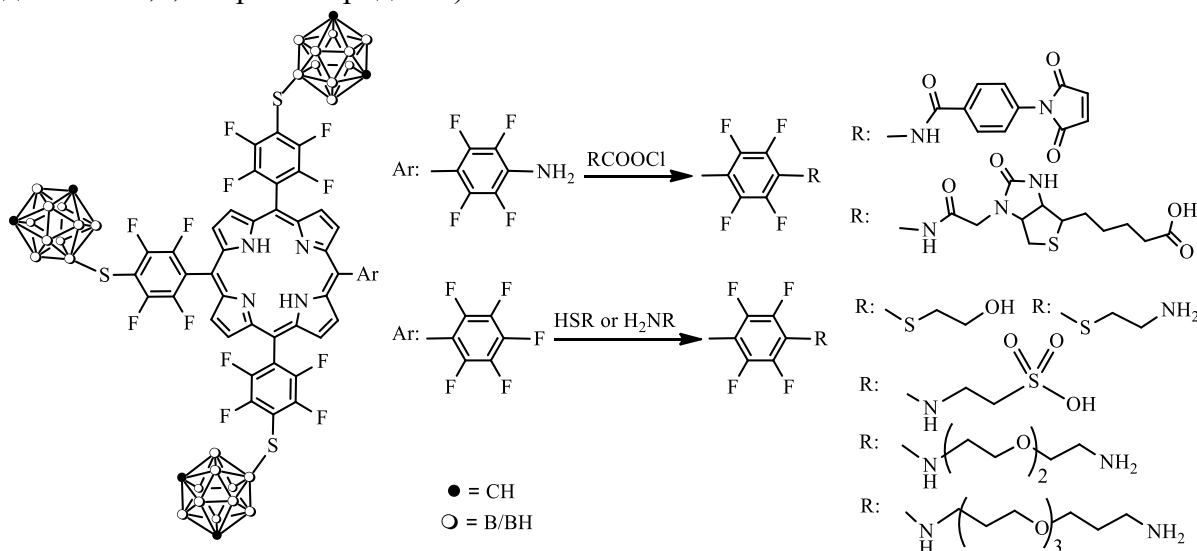
НОВЫЕ ФОТО/РАДИОСЕНСИБИЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОРАНИЛПОРФИРИНОВ С ЛИНКЕРНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ БИОКОНЬЮГАЦИИ

Алпатова В.М., Рыс Е.Г., Ольшевская В.А.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.
vika.alpatova@gmail.com

Порфирины активно исследуются в качестве противоопухолевых препаратов, обладающих различным механизмом действия. Прежде всего, это фотосенсибилизаторы (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ). Введение карборанов в структуру порфириновых ФС дает возможность получать препараты с двойным терапевтическим эффектом, позволяющим воздействовать на опухоль как при облучении светом (ФДТ), так и тепловыми нейтронами (борнейтронозахватная терапия, БНЗТ), вызывая ее повреждение.

В представленной работе был осуществлен синтез новых трис(карборанил)порфиринов А₃В-типа, содержащих *p*-аминотетрафторфенильный заместитель, функционализация аминогруппы в котором дала возможность получить конъюгаты, содержащие малеимидные или биотиновые остатки. Кроме того, был синтезирован трис(карборанил)замещенный порфирин, содержащий пентафторфенильный заместитель, который вступал в реакции S_NAr замещения с различными S- и N-нуклеофилами (меркаптоэтанол, цистеамин, таурин, 1,8-диамино-3,6-диоксаоктан, 1,13-диамино-4,7,10-триоксатридекан).



В полученных соединениях линкерные группы обеспечивают потенциальное связывание с биомолекулами, улучшая тем самым их биомедицинские характеристики и терапевтическую эффективность при ФДТ и БНЗТ.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ДОПИРОВАННЫХ С - ТОЧКАМИ: ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОВЕДЕНИЕ В МИКРОКАНАЛЕ

Галеева А.И.¹, Безруков А.Н.¹, Крупин А.С.¹, Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

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

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, Россия
420029, Россия, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д.10/7.

galeeva-alija@mail.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) представляют уникальный класс самоорганизующихся систем, которые позволяют регулировать концентрацию, размеры и архитектуру молекулярных структур путем варьирования состава, и температуры системы [1,2]. В данной работе проведено исследование супрамолекулярной организации в ЛЖК на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля методом политермической поляризационной микроскопии (ПОМ). Показано, что для базовой системы $C_{12}EO_4/(H_2O)/C_{10}H_{21}OH$ (45%/50%/5% масс.) и в образце с допированными «голубыми» (bCD) С -точками $C_{12}EO_4/(H_2O+bCD)/C_{10}H_{21}OH$ (45%/50%/5% масс.) проявляется текстура, характерная для ламеллярной мезофазы. В поляризованном и в обычном свете на ПОМ подтверждена гомогенность исследуемых систем, что указывает на сохранение ламеллярной фазы в композите с С-точками и сопровождающимся повышением температуры фазовых переходов с 43,8°C до 45,6°C. Поведение полученных образцов базовой системы и композита с bCD было исследовано в микрофлюидном устройстве (микро-чипе). Показана возможность преимущественного ориентирования молекул ЖК как вдоль оси микроканала, так и перпендикулярно его стенкам с сохранением ориентации после остановки течения ЖК или охлаждения до температуры 25°C. Установлено, что при введении добавок bCD ориентационные свойства лиомезофазы в микроканале сохраняются и композит характеризуется равномерной люминесценцией в изученном диапазоне скоростей среды.

Таким образом, выявленные закономерности поведения композитов, как в стандартных экспериментальных условиях, так и в микроканалах важны для потенциального использования данных систем их в биомедицине для адресной доставки лекарственных средств и тераностике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**. V.23. №21. P. 13207.
2. Bezrukov A.N., Potapov O.A., Osipova V.V., Galyametdinov Y.G. *Liq. Cryst. and their Appl.* **2023**. 23(1), 28-38.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

СИНТЕЗ НОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КЛИК-ХИМИИ

Гафиатуллин Б.Х.¹, Вешта Т.А.¹, Акчурина А.Р.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "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, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.
bul1212@yandex.ru

Производные галловой кислоты широко распространены в различных продуктах и обладают биологической активностью в отношении различных заболеваний. Однако из-за их низкой биодоступности и нестабильности их применение в клинической практике ограничено. В связи с этим в последние десятилетия внимание исследователей сосредоточено на применении дендримеров в качестве эффективных носителей лекарств, так как они обладают множеством преимуществ, включая низкую вязкость, системную низкую токсичность и хорошую растворимость.

Благодаря наличию трёх гидроксильных и одной карбоксильной групп галловая кислота является полифункциональным соединением. Вследствие этого галловая кислота может вступать в ряд взаимодействий по разным реакционным центрам. Нами был синтезирован ряд дендримеров первого поколения на основе производных галловой кислоты с липофильными и гидрофильными фрагментами, а также симметричные гексапроизводные с использованием универсального метода клик-реакций (CuAAC).

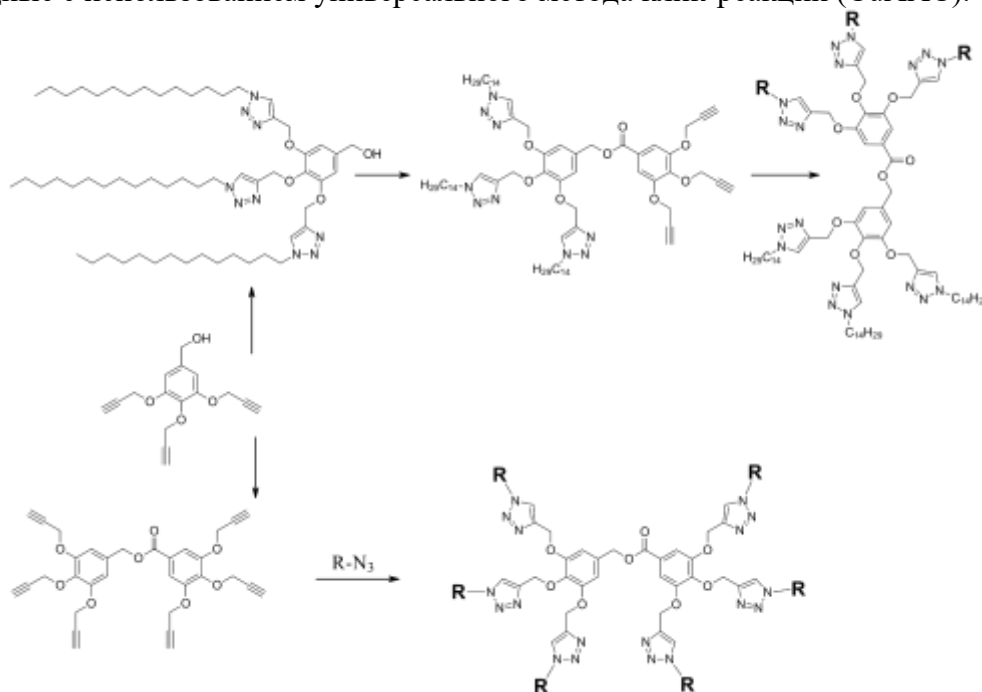


Схема 1. Синтез производных галловой кислоты

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10062.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[6]УРИЛА И ДИГИДРОХЛОРИДА 1,4-БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ПИПЕРАЗИНА

Гусляков А.Н.¹, Тарихов Ф.Ф.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, Томская область, г. Томск, пр. Ленина, д.36.
Guslyakov.aleksej@bk.ru

Одними из перспективных «хозяев» являются кукурбит[*n*]урилы, которые представляют собой класс макроциклических хозяев и состоят из пяти или более гликолурильных звеньев, соединенных парами метиленовых групп. [1] С другой стороны, 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазин является бифункциональным неплоским насыщенным гетероциклическим диолом, содержащим две третичные аминогруппы в шестичленном цикле и две первичные гидроксиэтильные группы, связанных с атомами азота. [2]

Учитывая вышесказанное, целью данной работы является синтез и изучение новой супрамолекулярной системы на основе дигидрохлорида 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина и кукурбит[6]урила.

На рисунке 1 представлена структура полученного комплекса.

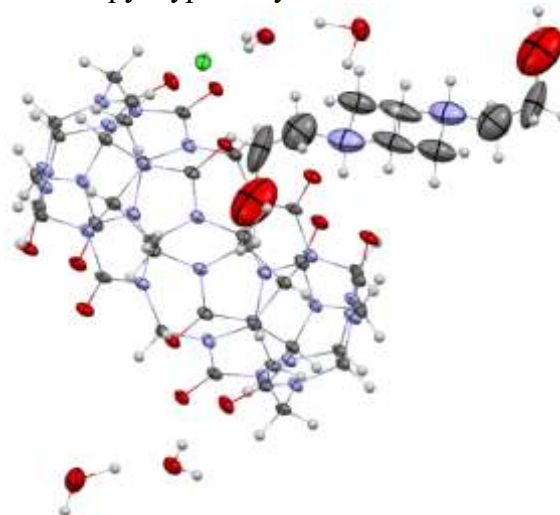


Рисунок 1. Молекулярная структура полученного комплекса.

Был получен и охарактеризован с помощью, ЯМР, ИК-спектроскопии и РСА новый комплекс типа «хозяин-гость». Установлено, что соотношение исходных веществ в комплексе составляет 1:1. ИК-спектроскопия показала смещение полосы поглощения карбонильных фрагментов кукурбит[6]урила на 36 см⁻¹ и 12 см⁻¹ в коротковолновую область, что говорит о комплексообразовании через карбонильные атомы кислорода кукурбит[6]урила. В результате РСА установлена структура полученного комплекса, гостевая молекула – подвержена комплексообразованию через кватеренизированные атомы азота пиперазинового кольца и локализована на карбонильных порталах кукурбит[6]урила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barrow S.J., [et. all], Chem. Rev., **2015**, 115, 12320–12406.
2. Shehata M.R., [et. all], J. Coord. Chem, **2015**, 68 (17–18), 3272–3281.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИПЛЕКСОВ ДНК / СОПОЛИМЕР АКРИЛАМИДА С 3-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)-АКРИЛАМИДОМ

Давыдова Н.К.¹, Сергеев В.Н.¹

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

davydova@ineos.ac.ru

Полиплексы представляют собой комплексы, образованные между катионными группами полимера и отрицательно заряженной ДНК посредством электростатических взаимодействий. Полиплексы относятся к супрамолекулярным системам, которые способны самоорганизовываться в структуры различной морфологии.

Нами синтезированы катионные полимеры на основе акриламида, представляющие интерес для биомедицинского применения в качестве невирусных векторов для генной терапии, антимикробных агентов, носителей для адресной доставки лекарств, активных компонент для создания ДНК-, РНК-сенсоров [1-4]. Разработанный способ синтеза позволяет получать катионные полимеры с соотношением звеньев, соответствующим мольному соотношению исходных мономеров [5]. Изучено комплексообразование сополимера акриламида с 3-(N,N-диметиламинопропил)-акриламидом (**1**) и ДНК фага λ методом динамического рассеяния света при разных соотношениях положительно заряженных групп сополимера **1** и отрицательно заряженных фосфатных групп ДНК (N/P). Сополимер **1** образует стабильные комплексы с ДНК в диапазоне $1 \leq N/P \leq 10$. Наблюдали формирование двух типов полиплексов: образование наночастиц размером от 50 до 200 нм с положительно-заряженной полимерной оболочкой вокруг молекулы ДНК и образование наночастиц размером от 500 до 1000 нм, представляющих собой гипотетическую многослойную структуру ДНК – полимер (рис.1).

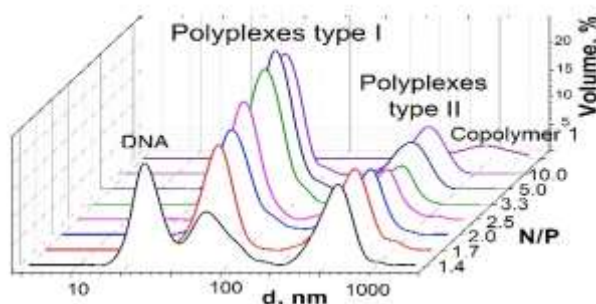


Рис.1. Распределение по размерам полиплексов при разных соотношениях N/P

Исследование подобных супрамолекулярных систем открывает возможности для создания эффективных рецепторов и ДНК-сенсоров биомедицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haladjova E., Dimitrov I., Davydova N. et al. *Biomacromolecules*, **2021**, 22(2), 971-983.
2. Зильберглейт М.А., Шевчук М.О. и др. *Вестник ПГУ. Серия В.*, **2019**, 3, 118 – 124.
3. Кедик С.А., Жаворонок Е.С., Седишев И.П. и др. – *РРЛС*, **2013**, 3(4), 22-36.
4. Chen J., Jin T., Zhang X., Liu F. et al. - *ACS Appl. Bio Mater.*, **2021**, 4(1), 820–828.
5. Davydova N.K., Sinitsyna O.V. et al. *Macromol Symp.*, **2012**, 321-322(1), 84–89.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПАВ, СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЙ ФРАГМЕНТ

Ханнанов А.А., Ердякова А.В., Султанова Э.Д., Бурилов В.А., Кутырева М.П.¹

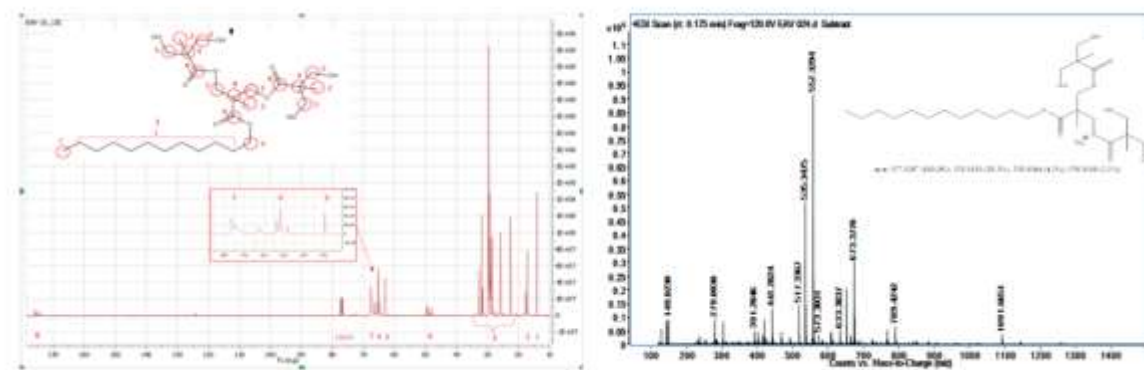
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

arthann@gmail.com

Одним из ключевых современных направлений науки о полимерах является получение функциональных полимеров, способных к сочетанию нескольких функций в пределах макромолекулы. Современные требования к полимерам включают хорошую растворимость, биоподобность и биodeградацию макромолекул, с сохранением функциональных свойств. Больше всего данным требованиям подходят дендримеры и сверхразветвленные полимеры, в силу своей топологической структуры и большого количества функциональных групп. Однако их сложная структура приводит к высокой конформационной жесткости, высокой полидисперсности и сложности с контролем процессов самоорганизации, что не удовлетворяет требованиям персонализированной медицины.

Достигнуть заявленных характеристик возможно используя подход супрамолекулярных сборки дендримеров и сверхразветвленных полимеров в растворе. Строительными блоками таких макромолекул являются сверхразветвленные-ПАВ (СПАВ). СПАВ представляют собой молекулы, содержащие сверхразветвленные фрагменты в качестве гидрофильной части и алкильный фрагмент в качестве гидрофобной части. Таким образом, в процессе самосборки за счет амфифильности соединения возможно формирование супрамолекулярного сверхразветвленного полимера.

Разработан способ синтеза СПАВ первой генерации путем этерификации 2,2-бис(гидрокси-метил)пропионовой кислоты (ДМПК) и додецилового спирта с добавлением метансульфоновой кислоты в качестве катализатора. Полученный продукт охарактеризован методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высоко разрешения (рис.1)



Ри

сунок 1. ЯМР ¹³С и Масс-спектр высоко разрешения ДПАВ первой генерации

Синтезированное СПАВ планируется использовать в качестве стабилизатора наночастиц металлов, компонента систем адресной доставки и основы для получения супрамолекулярных дендримеров и сверхразветвленных полимеров.

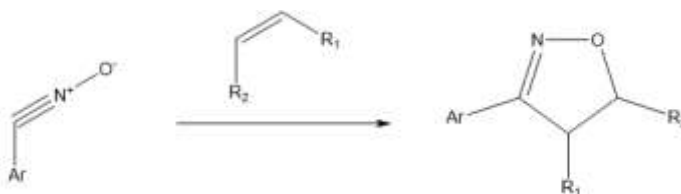
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Иванов С.Н., Краюшкин М.М., Цыганов Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991,
Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
ivasn@ioc.ac.ru

Клик-химия является одним из перспективных подходов к химическому преобразованию многих сложных молекул и структур, включая создание полимерных материалов с точным контролем архитектуры и функциональности [1,2]. Использование данного подхода особенно интересно для нитрилоксидов, кинетически стабилизированных заместителями. Подобные 1,3-диполи являются активными, универсальными, региоспецифичными субстратами, приводят к продуктам циклоприсоединения с высокими выходами практически без побочных процессов [3,4]. Поэтому систематическое изучение реакционной способности нитрилоксидов, влияния электронных и стерических факторов заместителей представляется весьма полезным для целенаправленного создания новых материалов с заданными свойствами.

Ранее нами были опубликованы исследования влияния электронных факторов на термодинамические характеристики 1,3-диполярного циклоприсоединения ароматических нитрилоксидов к слабоактивированным алкенам [5].



В настоящей работе мы с помощью метода конкурирующих реакций оценили влияние алифатических заместителей в ароматическом кольце нитрилоксидов на реакционную способность в процессах 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкенами и подтвердили необходимость стабилизации нитрилоксидной функции для задач клик-химии.

Согласно полученным нами сравнительным данным, кинетически стабилизированные ароматические нитрилоксиды перспективны при использовании в клик-химии для эффективных модификаций материалов и создания продуктов с программированием структуры и свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Albada, J. F. Keijzer, H. Zuilhof, F. van Delft, *Chem. Rev.*, **2021**, 121, 7032.
2. Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi, C. J. Hawker, *Journal of Polymer Science*, **2021**, 59, 963.
3. D. V. Tsyganov, A. P. Yakubov, L. I. Belen'kii, M. M. Krayushkin, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1991**, 6, 1398.
4. L.I. Belen'kii, in *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis*, 2nd Ed., Ed. H. Feuer, Wiley-Interscience, New Jersey, **2008**, 768 pp.
5. K. A. Chudov, N. D. Chuvylkin, D. V. Tsyganov, P. P. Purygin, N. Seeboth, A.-F. Salit, S. N. Ivanov, M. M. Krayushkin, *Russian Chemical Bulletin*, **2016**, 65, 2978.

ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ

«СТЕРОИДНЫЙ ГЛИКОЗИД – ХИТОЗАН»

Ищенко У.С., Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, 394018, Россия, г. Воронеж, ул.

Университетская пл., д. 1

ulia28ischenko@gmail.com

Способность хитозана к образованию большого количества водородных связей позволяет ему сорбировать широкий спектр органических водорастворимых веществ. Стероидные сапонины, выделенные из лекарственного растения *Tribulus Terrestris*, являются лекарственными веществами, но крайне неустойчивы даже в средах с нейтральными значениями pH. Поэтому актуальной задачей является исследование сорбции сапонинов хитозаном. Был проведен анализ сорбционных взаимодействий «сапонин-хитозан» методом ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования.

Наблюдается смещение максимумов поглощения 3370 см^{-1} у сапонины к 3362 см^{-1} для ассоциата «сапонин-хитозан»; 3298 см^{-1} у хитозана к 3286 см^{-1} для ассоциата (характерных Н-связям $\nu\text{NH}\cdot\text{OH}$ и $\nu\text{NH}\cdot\text{OC}$), что свидетельствует о наличии (упрочнении) связей между донорными и акцепторными группировками при взаимодействии сапонины и хитозана. В ассоциатах интенсивность $\text{NH}\cdot\text{OH}$ (по отношению к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп) меньше по сравнению с хитозаном [1].

При «внедрении» сапонины в полости хитозана предпочтение по типу «гость-хозяин» отдано гидрофильной части молекулы сорбата с образованием новых Н-связей. Закономерным является при этом то, что гидрофобная часть сапонины (его агликон) будет находиться вне полости «хозяина». Агликон сапонины выступает исключительно в роли связующего компонента между углеводами и хитозаном, подобно поперечной сшивке в биополимерах [2]

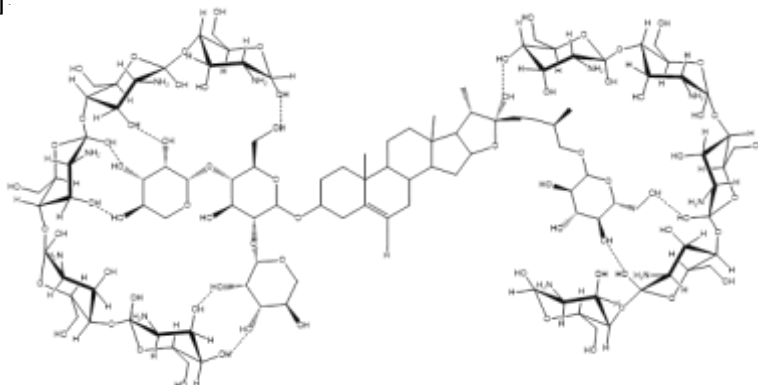


Рис. 1. Схематическое изображение структуры «хитозан-сапонин».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф., Ищенко У.С., Шкутина И.В. Равновесие сорбции стероидных сапонинов *Tribulus Terrestris* на природном полимерном сорбенте – хитозане. Сорбционные и хроматографические процессы, 2023, 23, 667-680.
2. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. Компьютерное моделирование взаимодействия тритерпеновых гликозидов с природным полимером – хитозаном. Журнал общей химии, 2017, 87, 1367-1373.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГОМО- И ГЕТЕРОДИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ФОТОРЕАКЦИЙ

Кондратенко А.Д.^{1,2}, Лобова Н.А.^{1,2}, Александрова Н.А.²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

²Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1
kondratenko.ad@phystech.edu

Фотохимические реакции вносят существенный вклад в реакции образования углерод-углеродных связей. С их помощью можно получать исключительные молекулярные структуры, которые не могут образовываться обычным путем. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения – одна из важнейших реакций в фотохимии: в результате нее можно получить производные циклобутана, которые иными способами получить практически невозможно или очень сложно [1]. Стириловые красители – класс органических фоточувствительных соединений, находящихся различного применения в науке, технике, медицине. Стириловые красители, содержащие краунэфирный фрагмент – перспективные лиганды для создания новых функциональных материалов, сенсорных устройств, флуоресцентных маркеров и т.д. [2].

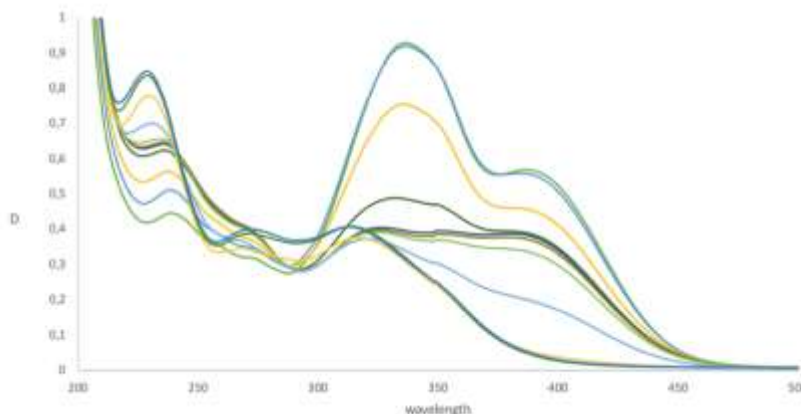


Рис. 1. Спектр поглощения (а) комплекса (б) с добавлением серной кислоты (конц.) при освещении УФ-лампой в диапазоне длин волн 320-420 нм.

В работе рассматриваются ионофорные аналоги стироловых красителей и исследуется их способность к образованию гомо- и гетеросодержащих димерных структур по типу "голова-к-хвосту", а также способность данных структур вступать в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, исследуется способность стироловых красителей, содержащих краун-эфирный фрагмент и катион пиридиния, образовывать устойчивые комплексы с кукурбит[8]урилом в воде, а также вступать в реакции E/Z-фотоизомеризации и стереоселективного [2+2]-фотоциклоприсоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмина Л.Г. и др. Кристаллографический подход к фотохимическим реакциям [2+2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений с сохранением монокристалла // Кристаллография. 2019. Т. 4. № 5. С. 677 – 700.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ДВОЙНЫХ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I)

Корнеева Е.В., Иванов А.В.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000, Россия, г. Благовещенск,
пер. Релочный, д. 1
evgkorneeva@rambler.ru

Исследование строения двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Ag(I) позволило выявить определяющую роль множественных межионных вторичных взаимодействий в формировании сложных супрамолекулярных архитектур.

В настоящей работе показана способность дитиокарбаматов серебра(I) к эффективному концентрированию Au(III) из NaCl-растворов. В качестве индивидуальных форм его связывания препаративно выделены, сложноорганизованные в структурном отношении, псевдополимерные двойные Au(III)-Ag(I) комплексы состава $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{AgCl}_2])_n$ (1) и $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9])_n$ (2). Ионными структурными единицами первого соединения являются нецентросимметричный катион $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ и линейный дихлороаргентат(I)-ион, $[\text{AgCl}_2]^-$; тогда как второе включает три изомерные формы катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (в соотношении A : 2B : C), выполняющие различные структурные функции, а также новый пентаядерный анион серебра $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$.

Супрамолекулярная самоорганизация ионных структурных единиц исследуемых комплексов осуществляется за счет множественных вторичных взаимодействий ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$), водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и анагостических взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ag}$. В соединении 1 совокупное проявление всех этих вторичных взаимодействий приводит к формированию псевдополимерных катион-анионных лент (рис. 1а). Тогда как для комплекса 2 характерно построение супрамолекулярных лент типа $\{\cdots[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}\cdots 2\text{B}^+\}_n$, включающих чередование пентаядерных анионов Ag(I) и пар нецентросимметричных катионов B. При участии изомерных катионов A обсуждаемые ленты объединяются в 2D-псевдополимерную сетку (рис. 1б). В свою очередь, изомерные катионы C, локализованные между 2D-псевдополимерными слоями, участвуют в их симметричном связывании с формированием 3D-супрамолекулярной архитектуры комплекса 2.

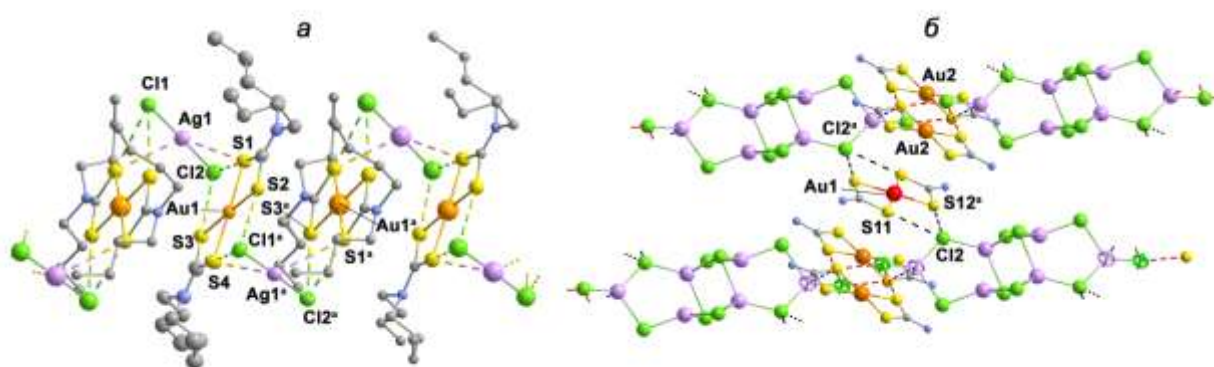


Рисунок 1. Фрагменты супрамолекулярной катион-анионной ленты в структуре соединения 1 (а) и 2D-координационной сетки соединения 2 (б).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА – ДОНОРОВ NO

Куликова А.А., Саратовских Е.А.

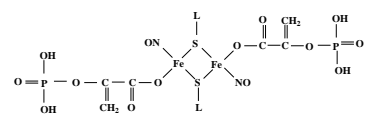
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук. 142432, Российская Федерация, Московская обл.,
г. Черноголовка, пр. ак. Семёнова, д. 1.
eeasar@icp.ac.ru

Работа многих органов организма регулируется NO. Способен NO к уничтожению злокачественных клеток [1,2]. Терапевтическое применение требует стабильных соединений-доноров NO. Синтезированные в ФИЦ ПХФиМХ РАН катионные тетранитрозильные комплексы Fe – доноры NO с пеницилламиновыми лигандами (ПЕН), проявили высокую активность в терапии острого коронарного синдрома [3] и показали онкопротекторные свойства [1]. Раковые клетки обладают ускоренным темпом гликолиза [4]. На последней стадии гликолиза макроэрг фосфоенолпировиноградная кислота (ФЕП) выступает предшественником аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ).

Целью настоящей работы является исследование реакции ФЕП и потенциального лекарственного препарата онкологической и кардиологической направленности - ПЕН.

УФ-спектры растворов ФЕП сняты на «UV-VIS Spectrometer Lambda EZ 210» (PerkinElmer, США). ИК-спектры в области 40 – 4000 см⁻¹ - на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70v, (Bruker, Германия). МС - на жидкостном масс спектрометре LCMS 20-20 (Shimadzu, Япония): ESI, анализатор квадрупольный, 50 - 2000 m/z; ацетонитрил/вода, 25⁰С. Мессбауэровские спектры поглощения в режиме постоянного ускорения (WissEl, Германия). Источник излучения ⁵⁷Со в матрице Rh, 25⁰С.

Реакция ПЕН и ФЕП протекает через стадию образования супрамолекулярного промежуточного комплекса, образующегося за счёт электростатических сил притяжения и возникающих водородных связей. Комплекс ПЕН способен ориентировать вокруг себя до 8 молекул ФЕП. Супрамолекулярный комплекс является лимитирующей стадией реакции, что определило более низкие скорости реакции ФЕП и ПЕН, по сравнению с реакцией ФЕП и АТФ. Далее благодаря донированию NO супрамолекулярный комплекс переходит в неустойчивое химическое соединение, показанное на схеме:



Продолжающееся донирование NO приводит к перераспределению энергий связей, и как следствие - к распаду всей сложной молекулы с образованием устойчивого продукта реакции, идентифицируемого как молекулярный ион [H₅C₃O₂-Fe-SC₅NO₂H₁₀]⁻ с m/z = 277.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдошин С.М., Санина Н.А. Функциональные нитрозильные комплексы железа – новый класс доноров монооксида азота для лечения социально значимых заболеваний. М.: МАКС Пресс. **2015**, 72-102.
2. Санина Н.А., Алдошин С.М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, 75, 1199-1227.
3. Санина Н.А., и др. Патент РФ № 2460531, **2012**.
4. Warburg O.H. *The Prime Cause and Prevention of Cancer*. Würzburg: K. Triltsch., **1969**.

Работа выполнена в соответствии с темой № FFSG-2024-0012 Государственного задания (№ государственной регистрации 124020500019-2).

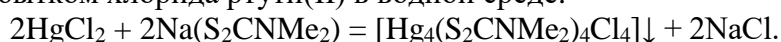
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕТРАЯДЕРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РТУТИ(II) СОСТАВА $[\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4\text{Cl}_4]$

Лосева О.В.¹, Родина Т.А.², Иванов А.В.¹

¹Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, 675000, Россия, г. Благовещенск, пер. Речочный, д. 1.

²Амурский государственный университет, 675027, Россия, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, д. 21
losevao@rambler.ru

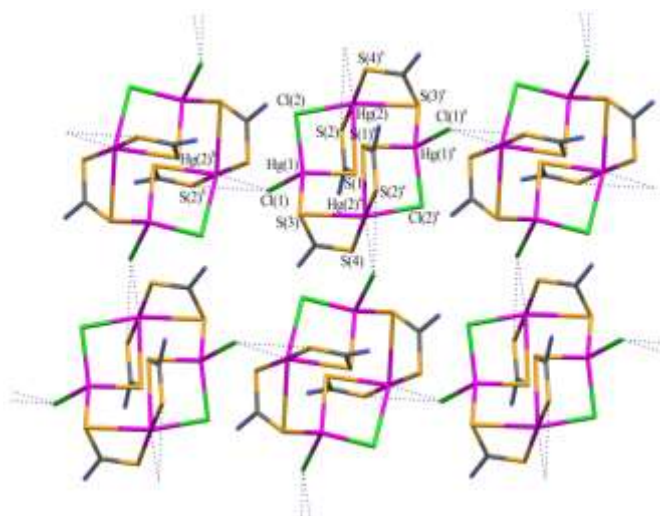
Получен и по данным РСА охарактеризован новый тетраядерный разнолигандный дитиокарбаматно-хлоридный комплекс ртути(II) циклического строения $[\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4\text{Cl}_4]$ (**1**). Синтез основан на взаимодействии диметилдитиокарбамата натрия с 20 % избытком хлорида ртути(II) в водной среде:



Образовавшийся творожистый осадок бледно-желтого цвета, промыли дистиллированной водой и высушили на фильтре. Выход составил 97 %. Порошок при умеренном нагревании растворили в ДМФА. Для дифрактометрического эксперимента прозрачные бледно-зеленые кубические кристаллы **1** были получены медленным испарением растворителя при комнатной температуре. По данным элементного анализа найдено, %: С 10.11; Н 1.67; N 4.35; S 18.82 для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{Hg}_4$ вычислено, %: С 10.11; Н 1.70, N 3.93; S 18.00.

Циклическая тетраядерная молекула $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4\text{Cl}_4]$ включает пары неэквивалентных атомов ртути, хлора и MDCs лигандов. Атом Hg(1) связан с двумя неэквивалентными атомами хлора и атомами серы, S(1) и S(3), разнородных Dtc лигандов, формируя искаженно-тетраэдрическое окружение $[\text{Cl}_2\text{S}_2]$. Атом Hg(2) S,S'-анизобидентатно координирует два Dtc лиганда и атом Cl(2) с образованием координационного полиэдра $[\text{HgS}_4\text{Cl}]$. Таким образом, в структуре обсуждаемой молекулы формально можно выделить два восьмичленных циклических контура: $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$ (при участии только μ_2 -Dtc групп) и $[\text{Hg}_4\text{S}_2\text{Cl}_2]$ (с дополнительным вовлечением атомов μ_2 -Cl).

В кристаллической решетке соседние циклические молекулы объединяются парами вторичных невалентных взаимодействий: $\text{S}(2)^b \cdots \text{Cl}(1)$ 3.5772 Å и $\text{Hg}(2)^b \cdots \text{Cl}(1)$ 3.4961 Å,



формируя 2D-псевдополимерные слои (рис. 1). Взаимная пространственная ориентация ближайших молекул в слое количественно характеризуется углом (78.30°) между плоскостями, в которых лежат их атомы ртути. Множественные водородные связи неклассического типа C–H \cdots Cl и C–H \cdots S обеспечивают дополнительную структурную стабилизацию 2D-псевдополимерных слоев и объединяют их в супрамолекулярный 3D-псевдополимерный каркас.

Рис. 1. Фрагмент 2D-псевдополимерного слоя. Алкильные заместители не приведены. Вторичные взаимодействия показаны пунктиром.

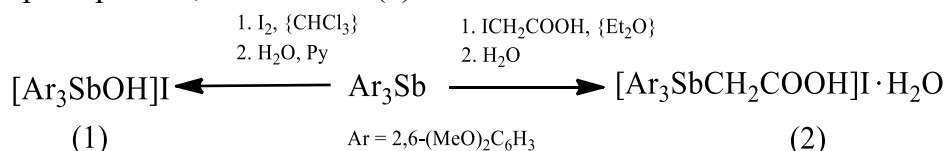
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОДИДОВ ОРГАНИЛСТИБОНИЯ $[Ar_3SbCH_2COOH]I \cdot H_2O$ и $[Ar_3SbOH]I$, Ar = 2,6-(MeO) $_2$ C $_6$ H $_3$

Макеева Л.Н.¹, Гринишак И.П.¹, Егорова И.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Благовещенский государственный педагогический университет", 675004, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, д.104.
bgpu.chim.egorova@mail.ru

Сурьмаорганические соединения представляют значительный интерес с позиции координационной, органической и бионеорганической химии [1]. Функционализированные ЭОС сурьмы представляют собой молекулярные платформы для создания супрамолекулярных структур. Отдельный интерес представляют водорастворимые формы сурьмаорганических соединений, обладающие высокой биологической доступностью.

Моногидрат иодида *трис*(2,6-диметоксифенил)(2-карбоксиэтил)сурьмы (2) и *трис*(2,6-диметоксифенил)гидроксисурьма (1) получены из *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы. Соединение (1) представляет собой продукт гидролиза диiodида *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы. Соединение (1) перекристаллизовывали из водного раствора пиридина, соединение (2) – из воды.



Строение новых сурьмаорганических соединений (1) и (2) установлено методом монокристаллического РСА; подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Строение (2) доказано также методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.



ORTEP - диаграмма (2) (P = 30%)

ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Arsenyev, T.V. Astaf'eva, E.V. Baranov, A.I. Poddel'sky, S.A. Chesnokov, Mendeleev Commun. (2018) 76–78, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.025>.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА, ПИЛЛАР[6]АРЕНА И ИХ НЕМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АНАЛОГА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НЕКОТОРЫМИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИМИ БЕЛКАМИ

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

LIMakhmutova@kpfu.ru

В последние 15 лет одним из активно изучаемых типов макроциклических платформ являются представители пара-циклофанов, называемые пиллар[n]аренами [1]. Интерес ученых обусловлен эффективностью пиллар[n]аренов при создании систем для адсорбции молекул, в качестве ионных каналов, в катализе, а также в качестве переносчиков лекарственных средств [2-5]. Основным методом получения пиллар[n]аренов является термодинамически и кинетически контролируемая реакция макроциклизации [3]. Протекание макроциклизации часто сопровождается образованием олигомеров нециклической структуры [5], обладающей конформационно подвижной структурой, что позволяет реализовывать принцип индуцированного соответствия при распознавании целевых аналитов [6, 7].

Были изучены спектральные и агрегационные свойства водорастворимого олигомера, пиллар[5]арена и пиллар[6]арена, содержащих фрагменты N-метилимидазола, а также оценена их способность к ассоциации с модельными белками: лизоцимом, бычьим сывороточным альбумином (БСА) и гемоглобином. Методом спектрофотометрического титрования установлены стехиометрия ассоциата водорастворимого гексамера с бычьим сывороточным альбумином (2:1) и константы ассоциации: $K_{1:1} = 5165.8 \text{ M}^{-1}$, $K_{2:1} = 102334.2 \text{ M}^{-1}$. По данным флуоресцентной спектроскопии, образующиеся ассоциаты гексамер / белок способны к флуоресценции при облучении в широком диапазоне длин волн ($\lambda_{\text{возб.}} = 290\text{-}380 \text{ нм}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q *et. al.* // *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 284-301.
2. Zhao R., Li E., Huang F. *et. al.* // *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6957-6961,
3. Tian X., Zuo M., Hu X.-Y., Wang L. *et. al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 2-12
4. Шурпик Д.Н., Стойков И.И., *ЖОрХ*, **2016**, 86, 752- 755.
5. Ogoshi T., Yamagishi T.-a., Nakamoto Y. *et. al.* // *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022-5023
6. Zhao S., Pei Z., Nie J., Chang, Y. *et.al.* // *Org. Lett.* **2021**, 23, 1709-1713.
7. Zeng S., Cui F., Zhou J., Gao Z., Chen Y., Shi J. *et. al.* // *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 845-853.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10166.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА – ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛЛЮТАНТА ПЕРВОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ

Миндубаев А.З.¹, Бабынин Э.В.², Минзанова С.Т.³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68.

²Татарский НИИАХП ФИЦ КазНЦ РАН.

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

E-mail: mindubaev-az@yandex.ru

Элемент фосфор обладает уникальным свойством. Будучи чрезвычайно опасным в виде простых веществ и восстановленных соединений, в полностью окисленном состоянии, в виде фосфатов, это биогенный элемент, необходимый всем формам жизни, включая нас, людей. Поэтому, перспективы биодegradации белого фосфора велики.



Рис.1. Грибы аспергиллы превращают опаснейший загрязнитель белый фосфор в фосфорное удобрение.

Нами впервые проведены посеы *Aspergillus niger* в среду, содержащую белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. Грибы росли и окисляли белый фосфор до фосфата, безвредного, и даже необходимого для жизнедеятельности (рис. 1), [1].

[1] Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Bedeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 66 (8), 1239-1244.

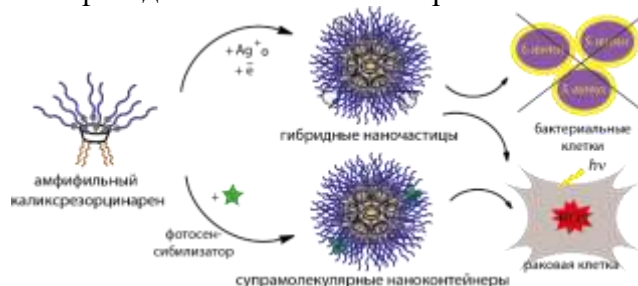
АМФИФИЛЬНЫЕ КАЛИКСРЕЗОРЦИНАРЕНЫ В СОЗДАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПЕРЕНОСЧИКОВ И ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Морозова Ю.Э.¹, Шуматбаева А.М.¹, Гильмуллина З.Р.¹, Сякаев В.В.¹, Шалаева Я.В.¹, Волошина А.Д.¹, Низамеев И.Р.¹, Губайдуллин А.Т.¹, Захарычев Д.В.¹, Антипин И.С.²

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
moroz@iopc.ru

Супрамолекулярная химия - стремительно развивающаяся дисциплина, которая изучает обратимые связи между компонентами на молекулярном и наноуровне. Последние достижения в этой области - разработка терапевтических наносистем с улучшенной функциональностью. Амфифильные каликсрезорцинарены представляют собой синтетическую мультиплатформу для формирования супрамолекулярных систем. В водных растворах и на границе раздела фаз амфифильные каликсрезорцинарены вовлекаются в многочисленные нековалентные взаимодействия, которые включают гидрофобное взаимодействие, электростатическое взаимодействие, H-связывание, взаимодействие гость-хозяин и т.д. Способность каликсрезорцинаренов эффективно инкапсулировать молекулы-гости в самоассоциаты, а также стабилизировать наночастицы металлов, является важным фактором их участия в создании потенциальных терапевтических систем и систем доставки лекарств. Стратегия нашей работы состоит в получении само- и соассоциатов каликсрезорцинаренов, обладающих низкой токсичностью, удовлетворительными инкапсулирующими свойствами и потенциалом к целевой доставке. Для этого нами применяются следующие шаги: 1) модификация тетраалкилкаликсрезорцинаренов по верхнему ободу различными функциональными группами (служащими для придания им амфифильных свойств, для уменьшения их токсичности или для возможности выступать в качестве целевых лигандов); 2) исследование их самоассоциации; 3) изучение их соассоциации с лекарствами/полимерами/красителями; 4) исследование стимул-чувствительности полученных наноконтейнеров; 5) получение стабилизированных ими наночастиц металлов (Ag). Получены данные по *in vitro* токсичности макроциклов, антибактериальным свойствам наночастиц серебра, *in vitro* цитотоксичности наноконтейнеров с инкапсулированными фотосенсибилизаторами и стабилизированными наночастицами серебра в условиях *in vitro* фотодинамического эксперимента.



ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТНОГО ОСТАТКА В ДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНАХ НА ИНГИБИРОВАНИЕ ХОЛИНЭСТЕРАЗ

Назарова А.А.¹, Падня П.Л.¹, Петров К.А.², Зеленихин П.В.³, Бухаров М.С.¹, Стойков И.И.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

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

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
anas7tasia@gmail.com

Ингибиторы холинэстеразы представляют собой группу препаратов, которые широко используются для лечения когнитивных нарушений, сопровождающих болезнь Альцгеймера, а также для лечения синдромов патологической мышечной слабости, таких как миастения. Поиск новых нетоксичных и эффективных ингибиторов холинэстеразы для создания нейропротекторных и нейромедиаторных средств является актуальной междисциплинарной проблемой. Одним из привлекательных подходов к созданию ингибиторов холинэстераз нового поколения является использование макроциклических соединений. Кроме способности образовывать комплексы «гость-хозяин», для макроциклических соединений характерна предорганизация функциональных групп в пространстве.



Рис. Схематичное изображение взаимодействия пиллар[5]арена с ХЭ.

В представленной работе впервые предложено применять водорастворимые пептидомиметики на основе пиллар[5]аренов для ингибирования ацетилхолинэстеразы (АХЭ) и бутирилхолинэстеразы (БуХЭ), а также произведена оценка влияния макроциклического остова на ингибирование холинэстераз (АХЭ и БуХЭ). Изучены агрегационные свойства сложноэфирных производных пиллар[5]арена, содержащих аминокислотные остатки (Gly, L-Ala, L-Phe, L-Trp), а также показана их токсичность по отношению к клеточным линиям A549 и LEC. Установлено, что токсичность макроциклических производных обусловлена образованием устойчивых агрегатов. Показано влияние липофильности заместителя в аминокислотных остатках аммонийных производных деказамещенного пиллар[5]арена на холинэстеразную активность.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проекта № FZSM-2023-0018 государственного задания в сфере научной деятельности.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА С СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ $\{[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_4\text{SbC}_4\text{H}_9\}^+$

Несина И.Н., Егорова И.В., Жидков В.В., Смирнова В.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Благовещенский государственный педагогический
университет», 675000, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, д.104.
e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

В последнее время показаны практические свойства сурьмаорганических соединений. Некоторые из них могут быть использованы в качестве реагентов и катализаторов органического синтеза, в качестве лекарственных, антисептических и противомикробных препаратов [1].

Триарилсурьма с галогенидами металлов образует комплексные соединения. Так, *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьма в реакции с иодидом ртути(II) образует комплекс $[(\text{Ar}_3\text{Sb})\text{HgI}_2]$ [2]. Изучено алкилирование *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы этиловым эфиром иодуксусной кислоты и метилиодидом. Полученные иодид *трис*(2,6-диметоксифенил)(этоксикарбонилметил)сурьмы $[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ I и иодид *трис*(2,6-диметоксифенил)метилсурьмы взаимодействуют с диодидом ртути. Состав комплексных соединений $\{[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ и $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}_2[\text{HgI}_4] \cdot \text{DMCO}$ определяется мольным соотношением реагентов (1:1 и 2:1 мольн.) и природой растворителя [3].

В продолжение данных исследований нами проведена реакция иодида *трис*(2,6-диметоксифенил)бутилсурьмы с иодидом ртути(II) в хлороформе. С выходом 65 % выделен комплекс $\{[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_4\text{SbC}_4\text{H}_9\}[\text{Hg}_3\text{I}_7]$ желто-оранжевого цвета, хорошо растворимый в хлороформе, этаноле, диметилсульфоксиде.

Частоты колебаний связей в ИК спектре соединения находятся при 1026, 1264 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 2842, 2936 cm^{-1} [$\nu_{\text{s,as}}(\text{C}-\text{H})$]. Полосы поглощения отнесены в соответствии с данными работ [3, 4]. Исходный иодид *трис*(2,6-диметоксифенил)бутилсурьмы $\{[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_4\text{SbC}_4\text{H}_9\}\text{I}$ получен алкилированием *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы бутилиодидом.

По данным РСА комплекса $\{[2,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2]_4\text{SbC}_4\text{H}_9\}[\text{Hg}_3\text{I}_7]$ атом сурьмы имеет искаженную тетраэдрическую координацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nomura R., Miyazaki S.-I., Nakano T., Matsuda H. // Chem. Ber. 1990. Bd. 123. S. 2081. doi: 10.1002/cber.19901231023
2. Egorova I. Synthesis and structure of a new complex of mercury(II) with an organoantimony ligand – tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibane / I. Egorova, V. Zhidkov, I. Zubakina, N. Rodionova, I. Eitsov // J. Organometal. Chem. – 2020. – Vol. 907. – P. – 121077. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.121077
3. Егорова И.В. Комплексные соединения сурьмы: $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}_2^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-} \cdot \text{DMCO}$. Синтез и строение / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак, И.Ю. Багрянская, Н.В. Первухина, И.В. Ельцов, Н.В. Куратьева // Журн. неорганической химии. – 2019. – Т. 64. – № 1. – С. 15-22. doi 10.1134/S0044457X19010070
4. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – New York: J. Wiley & Sons, 1986. – 484 pp.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТОЛАНА, СТИЛЬБЕНА И ТЕРФЕНИЛА С α -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В РАСТВОРЕ И СИЛИКАТНОМ ГИДРОГЕЛЕ

Новицкий Г.О.¹, Медведева А.А.¹, Ведерников А.И.¹, Лобова Н.А.^{1,2}

¹Центр фотохимии, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

E-mail: georg.nov97@gmail.com

Известно, что условно-жесткие молекулы, обладающие внутренней полостью — кавитанды - способны вмещать внутрь полости молекулу - «гостя», образуя комплекс включения (кавитат). При этом изменяется локальное микроокружение молекулы-«гостя», и кавитат начинает проявлять новые физико-химические свойства [1,2], отличные от свойств исходных молекул.

Комплексы включения толана, стильбена и терфенила, как представителей ряда ароматических углеводородов с различными свойствами линкера, соединяющего две фенильные группы, были исследованы методами электронной спектроскопии в водных и водно-спиртовых растворах, биосовместимых силикатных гелях на основе THEOS.

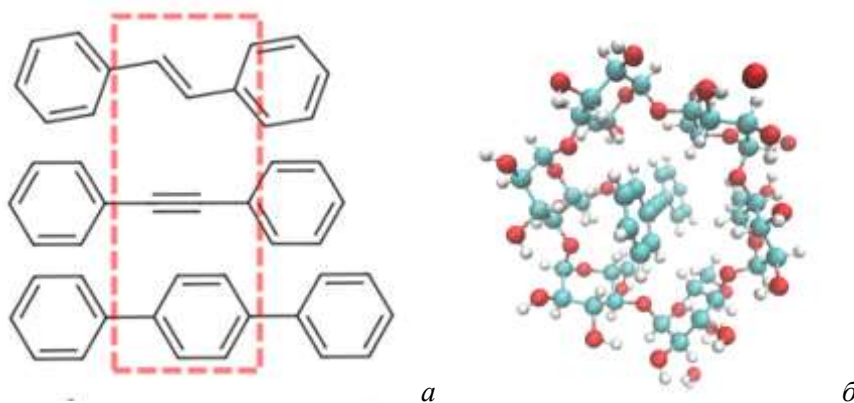


Рисунок 1 (а). Структуры ароматических углеводородов с sp^2 и sp -гибридными линкерами (б). Структура супрамолекулярного комплекса толана с циклодекстрином, полученная методом РСА.

Методами флуоресцентного и спектрофотометрического титрования были оценены константы устойчивости комплексов углеводород@ α -циклодекстрин в смеси этанол-вода.

Проведённые исследования указывают на сохранение комплексов включения в силикатном гидрогеле. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cyclodextrin Cavity Size Effect on the Complexation and Rotational Dynamics of the Laser Dye 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole: From Singly Occupied Complexes to Their Nanotubular Self-Assemblies. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 16428-16438.
2. DAST Optical Damage Tolerance Enhancement and Robust Lasing via Supramolecular Strategy. ACS Photonics 2020 7 (8), 2132-2138

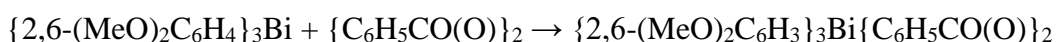
СИНТЕЗ ДИБЕНЗОАТА *ТРИС*(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)ВИСМУТА

Планкина Е.С., Егорова И.В., Гринишак И.П.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Благовещенский государственный педагогический университет", 675004, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104.
bgpu.chim.egorova@mail.ru

Исследование возможности взаимодействия соединений висмута, содержащих несколько заместителей в ароматическом ядре, с органическими и неорганическими пероксидами представляет научный интерес в связи с ограниченным числом известных устойчивых продуктов подобного синтеза. Например, нагревание *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута при 80 °С на воздухе в течение 12 ч. приводит к его разложению с образованием 1,3-диметоксибензола. Обработка суспензии *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута в ацетоне 30 %-ным водным раствором пероксида водорода при перемешивании в течении 1 часа приводит к извлечению *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута с выходом 76 % [1].

Нами установлено, что взаимодействие *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута с пероксидом бензоила в 100 мл диэтилового эфира при комнатной температуре в соотношении исходных веществ 1:1 протекает с образованием дибензоата *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута в виде кубических желтоватых кристаллов с выходом 77 %, т. пл. 130 °С по схеме:



Рентгеноструктурный эксперимент для дибензоата *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex. Согласно данным РСА атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с экваториально расположенными ароматическими кольцами, в аксиальных положениях находятся бензоатные заместители.

ИК-спектры соединений сняты на Фурье-спектрометре ФСМ 2202 в интервале 450–5500 см⁻¹ в таблетках с KBr. В ИК-спектре дибензоата *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута присутствуют полосы поглощения с максимумами при 665 [$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{H})$]; 717, 763, 827, 898, 1026 [$\delta(\text{C}=\text{H})$]; 1257, 1313 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}_3)$]; 1429, 1473 [$(\text{C}-\text{C})_{\text{ar}}$]; 1591 [$(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$]; 1645 [$(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$]; 2835, 2937 [$(\text{C}-\text{H})_{\text{ar, st}}$]; 2995, 3061 см⁻¹ [$(\text{C}-\text{H})_{\text{ar, st}}$] [2]. Характеристическая полоса колебаний [$(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$] находится в области 1645 см⁻¹ и смещена по отношению к ИК-спектру исходного пероксида бензоила на 114 см⁻¹, что указывает на ее «связанный» характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wada, M. Reactions of tris(2,6-dimethoxyphenyl)arsine, tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibine and tris(2,6-dimethoxyphenyl)bismuthine and their derivatives / Shin-ichi Miyake, Shinji Hayashi, Hiroshi Ohba [et al] // The Journal of Organic Chemistry. – 1996. – V. 507. – P. 53-63.
2. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2013. – 438 с.

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРНУЮ ГРУППУ

Романов С.Р., Паденко А.В., Бахтиярова Ю.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Четвертичные фосфониевые, соли содержащие длинные алкильные заместители в своей структуре, могут обладать высокой антимикробной активностью [1]. Известен двухстадийный метод синтеза четвертичных фосфониевых солей, включающий в себя образование карбоксилатного фосфобетаина на первой стадии с последующим алкилированием высшими галоидными алкилами (схемам 1) [2].

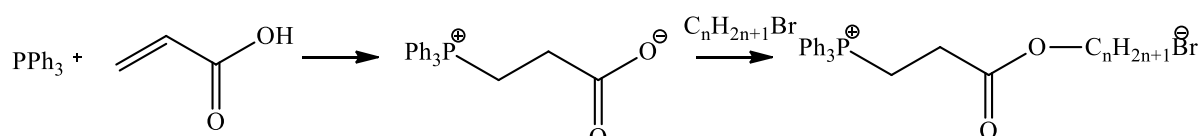
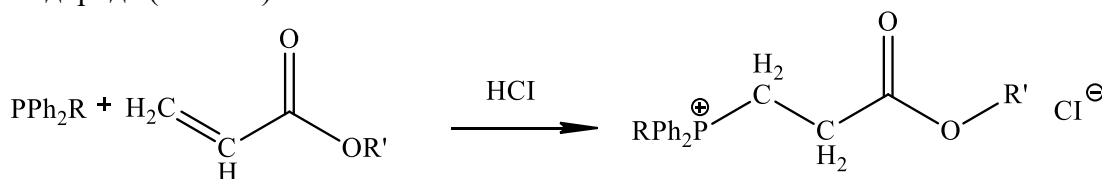


Схема 1.

Был предложен одностадийный метод синтеза длинноцепочных фосфониевых солей, содержащие сложноэфирную группу. Проводились реакции третичных фосфинов с бутиловым и дециловым эфиром акриловой кислоты в присутствии избытка хлороводорода (схема 2).



R = Ph; CH₃; CH₂CH₂COOH;

R' = C₄H₉; C₁₀H₂₁.

Схема 2.

Продукты были выделены и охарактеризованы комплексом современных физических методов исследования. Фосфониевые соли на основе децилового эфира акриловой кислоты были изучены на наличие агрегационных свойств. Тензиометрическим методом изучалась зависимость поверхностного натяжения от концентрации фосфониевой соли в водном растворе при 40°C. Важно отметить, что для фосфониевой соли, синтезированной на основе трифенилфосфина и децилакрилата критическая концентрация мицеллообразования наблюдалась уже при концентрации 10⁻³ моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. Antimicrob Agents Chemother, **1994**, 38(5), 945-952.
2. И.В. Галкина; Казан. гос. ун-т.– Казань, **2010**. - 450 с.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ДИЗАЙН ТВЁРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, НАГРУЖЕННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ

Филимонова Д.А., Шамсутдинов А.А., Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
Filimon.darya@gmail.com*

Хирургия, химиотерапия, лучевая терапия и гормонотерапия являются основными распространенными противоопухолевыми терапевтическими подходами. Однако неспецифическое воздействие на раковые клетки сделало эти подходы неэффективными у значительного числа пациентов. Использование адресной доставки лекарств с помощью нанометровых коллоидных носителей может решить проблему нецелевого воздействия действующих веществ на здоровые ткани. Твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) являются альтернативным способом доставки лекарств. В отличие от классических «доставщиков», таких как липосомы и полимерные частицы, ТЛН обладают низкой токсичностью, высокой стабильностью, а также способностью инкапсулировать гидро- и липофильные лекарства. Для повышения биодоступности действующего вещества в качестве липидного каркаса ТЛН могут быть использованы макроциклические соединения. Нашей исследовательской группой были выбраны пиллар[5]арены, особенность которых заключается в способности к позиционно-селективной функционализации макроциклического обода, что позволяет селективно связывать определённые молекулы с помощью химии «гость-хозяин». Применение пиллар[5]аренов в адресной доставке лекарств позволит повысить целевое воздействие на «клетки-мишени», что, в свою очередь увеличит эффективность лечения рака.

В рамках данной работы были синтезированы новые монозамещённые пиллар[5]арены, содержащие фрагменты малеинового и дигликолевого ангидридов, с хорошими выходами. Структура и состав была охарактеризована с помощью физических методов. На основе полученных пиллар[5]аренов были синтезированы ТЛН, нагруженные противоопухолевым препаратом 5-фторурацилом. Методом динамического рассеяния света было выявлено, что нагруженные ТЛН на основе макроцикла, содержащего заместитель меньшей длины, образуют полидисперсную систему, в то время как увеличение длины линкера пиллар[5]арена приводит к формированию частиц размером 125 нм, образующих стабильную монодисперсную систему ($PDI=0.268$, $\zeta=-36$ мВ). Данные метода просвечивающей электронной микроскопии показали, что все полученные ТЛН имеют сферическую форму.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Brindaban C Ranu	NATURE DERIVED PRINCIPLES FOR CLEAN AND GREEN SYNTHESIS OF USEFUL BIOMOLECULES AND FUNCTIONAL MATERIALS	5
Dalgarno S.J.	CALIX[4]ARENES AS HIGHLY VERSATILE PLATFORMS FOR SELF- AND METAL-DIRECTED ASSEMBLY	6
Gatiatulin A.K.	NEW ENERGY-RICH STATES OF NATIVE BETA-CYCLODEXTRIN	40
Gradova M.A.	COMPLEX FORMATION BETWEEN POLYVINYL ALCOHOL AND DIETHYLENE GLYCOL-SUBSTITUTED CHLOROPHYLL A DERIVATIVES	127
Fesenko A.A.	SELF-ASSEMBLY OF 14- AND 21-MEMBERED HEXAAZAMACROCYCLES BY CYCLODIMERIZATION OR CYCLOTRIMERIZATION OF 4-(4-OXOPENT-2-YL)THIOSEMICARBAZIDE AND ITS HYDRAZONE	126
Filippov S.K.	NEW INSIGHTS ON THE RELEASE AND SELF-HEALING MODEL OF STIMULI-SENSITIVE LIPOSOMES	25
Iliashchenko V.Yu.	Supramolecular Structure of the Ruthenium Cluster $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ and Investigation of Its Catalytic Properties in the Water Oxidation Reaction	128
Iova A.A.	NUCLEARITY CONTROL IN A SERIES OF NEW Mn(III) AND Co(II/III) COMPLEXES INVOLVING DISUBSTITUTED (THIA)CALIX[4]ARENE IMINE DERIVATIVES AND O,O- or N,N-DONOR COLIGANDS	69
Ivanova V.S.	DESIGN OF NEW Fe(III) COMPLEXES BASED ON TETRASULFONYLCALIX[4]ARENE AND N,N-DONOR COLIGANDS	95
Burkhard König	ASSEMBLY CONTROL IN PHOTOCATALYSIS	7
Irene Ling	CALIXARENE AND IONIC LIQUIDS: A HARMONIOUS ORGANIZATION IN THE SOLID-STATE	22
Abhishake Mondal	BISTABLE MATERIALS BASED ON METALLOSUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES	23
Ostras A.S.	MODELLING OF ALKALINE METALS COMPLEXATION WITH DIBENZOCROWN ETHERS IN NEW GENERATION DILUENTS	96
Ovsyannikov A.S.	DESIGN OF COORDINATION CAGES BASED ON SULFONYLCALIX[4]ARENE 3d-METAL CLUSTERS AND POLYTOPIC CARBOXYLIC LINKERS – EFFICIENT APPROACH TO CONTROL POROSITY AND FUNCTIONS OF CRYSTALLINE MATERIALS	24
Shutilov I.D.	SYNTHESIS OF NEW CHIRAL DERIVATIVES OF 5-HYDROXYISOPHTHALIC ACID FOR PRODUCTION OF POROUS 0D-3D SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES WITH TARGETED MOLECULAR RECOGNITION PROPERTIES	70
Shutilov I.D.	NEW BIS- AND TRIS-1,2,3-TRIAZOLYLETHYLAMINE DERIVATIVES FOR NEW TRANSITION METAL COMPLEXES AND COORDINATION POLYMERS FORMATION IN THE CRYSTALLINE PHASE	97
Strelnikova I.V.	CONTROL OVER SPIN PROPERTIES OF Fe(III)-BASED COMPLEXES VIA STRUCTURAL MODULATION OF LOWER RIM DISUBSTITUTED (THIA)CALIX[4]ARENE LIGANDS, BEARING SALICYLIDENEAMINE COORDINATING SITES	40

Voronina J.K.	INFLUENCE OF THE NATURE OF METAL AND LIGAND ON THE FORMATION OF CRYSTALS OF 3-ARYLIDENE-1-PYRROLINE COORDINATION COMPOUNDS	41
Агарков А.С.	ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНА: НОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ХИРАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ	42
Аксенов А.В.	СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ	8
Аксенова И.В.	НОВЫЙ ПОДХОД К ГИДРОЛИЗУ АЦЕТИЛЕНОВ	98
Акчурина А.Р.	ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРИАЗОЛОВ	99
Алпатов В.М.	НОВЫЕ ФОТО/РАДИОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОРАНИЛПОРФИРИНОВ С ЛИНКЕРНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ БИОКОНЪЮГАЦИИ	129
Аманова Н.Д.	ИССЛЕДОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СЕРА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	43
Анаников В.П.	ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ И АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРОТОННАЖНОЙ И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ	9
Антонова Э.В.	ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II) НА ИХ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	71
Аракчеев А.В.	ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ВАЛЕНТНАЯ ТАУТОМЕРИЗАЦИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ	44
Артёменко А.А.	СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ИМИДАЗОЛ-КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ФЛУОРЕСЦЕИНА	72
Ахатова А.Э.	НОВЫЕ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ С КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМ АТОМОМ АЗОТА, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ	73
Бабкин Р.А.	АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОЙ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СЕРИИ КАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ С ПИРРОЛИДИНИЕВОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	100
Бакиров А.В.	КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ: ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВА К ПЛОТНОЙ УПАКОВКЕ	45
Баландина К.С.	ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИРАЛЬНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ НА МИКРОПОРИСТОМ MOF $[\{Cu_{12}^{I}(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$	101
Бебьякина А.П.	ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЖЕСТКОЙ БЕЛКОВОЙ КОРОНЫ	74
Белозерова Д.С.	СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ	102
Белоногов Э.В.	КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ α -ГЛИЦИНА С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНО ХИРАЛЬНОЙ	103

Билукова И.М.	АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЕЛКОМ ГЕМИНАЛЬНЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ	75
Богданов И.М.	СИНТЕЗ НОВЫХ БИС- И ПОЛИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА	76
Боровкова Н.Д.	СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛЬНЫХ И ТРИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ	104
Ботезату А.	НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II): СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	105
Брусницын Д.В.	ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРОДА	46
Бурилов В.А.	ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АМФИФИЛЫ НА ПЛАТФОРМЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И КАТАЛИЗ	26
Вацадзе С.З.	ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ НА БАЗЕ БИСПИДИНОВ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	10
Волошин Я.З.	МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИЕ УСТОЙЧИВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ С РАЗВЕРНУТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ – НОВЫЙ КЛАСС ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ	11
Ворожцов А. П.	САМОСБОРКА С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ БИС(18-КРАУН-6)-1,3-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛА	77
Габдрахманова Ф.Б.	НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ «ХОЗЯИН-ГОСТЬ» АЗОМЕТАЦИКЛОФАНОВ С КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ГИПОКСИИ В КЛЕТКАХ	47
Габдулхаев М.Н.	НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМОРФОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ	48
Габитова Э.Р.	НОВЫЕ САЛИЦИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-a]ПИРИМИДИНА: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ	78
Галеева А.И.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ДОПИРОВАННЫХ С - ТОЧКАМИ: ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОВЕДЕНИЕ В МИКРОКАНАЛЕ	130
Гафиатуллин Б.Х.	СИНТЕЗ НОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КЛИК-ХИМИИ	131
Гильмуллина З.Р.	БЕТАИНОВЫЕ КАЛИКСРЕЗОРЦИНЫ - СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ	79
Гнездилов В.Д.	ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНЬЮГАТА, СОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВЫЙ ФРАГМЕНТ, С ДНК И СВ[7]	106
Горбачук В.В.	МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ПОЛИМОРФИЗМ	12

	ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
Горбунова Ю.Г.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ТОНКОЙ НАСТРОЙКИ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	13
Гостева А.Н.	ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА [Co(NH ₃) ₆][Fe(C ₂ O ₄) ₃]/Al(OH) ₃	49
Гржегоржевский К.В.	НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ: СИНТОНЫ И СКАФФОЛДЫ ДЛЯ ЗАДАЧ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ	17
Григорьева М.О.	ДИЗАЙН ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ, ДЕКОРИРОВАННЫХ ГЛИКОЛЬ ХИТОЗАНОМ, С УЛУЧШЕННЫМИ МУКОАДГЕЗИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ	107
Громова Н.И.	АМФИФИЛЬНЫЕ ИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ	108
Губанов А.С.	СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОТИДОВ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ	80
Гусяков А.Н.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[6]УРИЛА И ДИГИДРОХЛОРИДА 1,4-БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ПИПЕРАЗИНА	132
Гуськов В.Ю.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ И РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ	50
Давыдова Н.К.	ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИПЛЕКСОВ ДНК / СОПОЛИМЕР АКРИЛАМИДА С 3-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)-АКРИЛАМИДОМ	133
Джужа А.Ю.	АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИАМИНОКИСЛОТЫ КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	51
Дуглав Д.П.	СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ННС-КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ 1,3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	81
Егорова И.В.	СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОДИДОВ ОРГАНИЛСТИБОНИЯ [Ar ₃ SbCH ₂ COOH]·H ₂ O и [Ar ₃ SbOH]I, Ar = 2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	110
Ердякова А.В.	СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПАВ, СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЙ ФРАГМЕНТ	134
Ермолаева Е.К.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ γ-ГЛИЦИНА ПРИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ	111
Жеребцов Д.А.	ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА	52
Захарова Л.Я.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРАТЕГИИ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ: ОТ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ К ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ НАНОСИСТЕМАМ	14
Зиганшина А.Ю.	СОЗДАНИЕ НАНОНОСИТЕЛЕЙ В МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ	28
Зиновьев И.М.	ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ О-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И CsCuCl ₃ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ	112
Иванов С.Н.	РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ	137
Игнатьева Е.А.	ДИЗАЙН НОВЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА	113

	ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА	
Исхакова З.Э.	НОВЫЕ АРИЛАЗИД/АЛКИНИЛ-ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ СО СВОБОДНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	82
Ищенко У.С.	ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ «СТЕРОИДНЫЙ ГЛИКОЗИД – ХИТОЗАН»	136
Калинина М.А.	НЕКОВАЛЕНТНАЯ САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИБРИДОВ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА	29
Кискин М.А.	ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТАХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ	30
Клокова К.С.	САМОКАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ГИДРОЛИЗ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ АЛКОКСИСИЛАНОВ	114
Коваленко К.А.	МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХ ТИПОВ ЛИГАНДОВ — СТРУКТУРНО ЖЁСТКИХ И ГИБКИХ	31
Кожихов А.А.	НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ РАЦЕМИЧЕСКИХ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНОВ: СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ХИРАЛЬНАЯ ДИСКРИМИНАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	83
Кондратенко А.Д.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГОМО- И ГЕТЕРОДИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ФОТОРЕАКЦИЙ	137
Коннова Г.Н.	Новая структура статей и условия быстрой публикации в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая» (Russian Chemical Bulletin)	114
Кононов Л.О.	СУБМИКРОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ «ОБЫЧНЫХ» РАСТВОРОВ: СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ВКЛЮЧАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ ХИМИЮ	32
Корнеева Е.В.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ДВОЙНЫХ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I)	138
Куликова А.А.	НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА – ДОНОРОВ NO	139
Курьяков В.Н.	О КОНТРОЛЕ ЧИСТОТЫ ВОДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДЫ ТИПА I И ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ	53
Кушназарова Р.А.	АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ С ЭТИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ	115
Лимарев И. П.	МОНО- И ДИФЕНАНТРЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА(II), ОБРАЗУЮЩИЕ УСТОЙЧИВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК МОНОАТОМНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ	54

Лобышев В.И.	ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	33
Лосева О.В.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕТРАЯДЕРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РТУТИ(II) СОСТАВА [Hg ₄ (S ₂ CNMe ₂) ₄ Cl ₄]	140
Лысова А.А.	МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОЛЕЦ {Zn ₁₂ }: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	55
Маилян М.	ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ О-Н··О И О-Н··N ТИПА КАК СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ В ФОРМИРОВАНИИ ХИРАЛЬНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ 2- АРИЛМЕТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2- а]ПИРИМИДИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	116
Макаров Е.Г.	СИНТЕЗ АЗИДОВ И АЛКИНОВ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ СО СВОБОДНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТРИАЗОЛОВ, БИСКАЛИКСАРЕНОВ НА ИХ ОСНОВЕ	56
Макеева Л.Н.	СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОДИДОВ ОРГАНИЛСТИБОНИЯ [Ar ₃ SbCH ₂ COOH]I·H ₂ O и [Ar ₃ SbOH]I, Ar = 2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	142
Мансурова Э.Э.	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НАНОНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ И АНТИДОТОВ	84
Масленников А.А.	НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ДОКСОРУБИЦИНОМ ДЛЯ УСИЛЕННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ	117
Махмутова Л.И.	ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА, ПИЛЛАР[6]АРЕНА И ИХ НЕМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АНАЛОГА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НЕКОТОРЫМИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИМИ БЕЛКАМИ	142
Мингажетдинова Д.О.	САМООРГАНИЗАЦИЯ НОВЫХ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	85
Миндубаев А.З.	БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА – ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛЛЮТАНТА ПЕРВОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ	143
Миронова Д.А.	КОВАЛЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ННС КАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ – НОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ D- МЕТАЛЛОВ	57
Морозова Ю.Э.	АМФИФИЛЬНЫЕ КАЛИКСЕЗОРЦИНАРЕНЫ В СОЗДАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПЕРЕНОСЧИКОВ И ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ	144
Муртазин А.Р.	СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ТРИАЗОЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНОВОГО РЯДА	118
Мустафина А.Р.	УПРАВЛЯЕМАЯ СБОРКА-РАЗБОРКА КОМПЛЕКСОВ d ¹⁰ - МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ	15

	ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ И КОНТРАСНЫХ АГЕНТОВ	
Назарова А.А.	ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТНОГО ОСТАТКА В ДЕКАЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНАХ НА ИНГИБИРОВАНИЕ ХОЛИНЭСТЕРАЗ	145
Ненайденко В.Г.	ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ФЕНАНТРОЛИНДИАМИДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ	16
Несина И.Н.	СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА С СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ $\{[2,6-(MeO)_3C_6H_2]_4SbC_4H_9\}^+$	146
Нефедова А.А.	КОНДЕНСАЦИЯ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНТИАЗОЛО[3,2-a] ПИРИМИДИНОВ С АЗОМЕТИНИЛИДАМИ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫХ	86
Николаевский С.А.	ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ 3d-4f КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ: НАСТРОЙКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ	58
Новицкий Г.О.	СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТОЛАНА, СТИЛЬБЕНА И ТЕРФЕНИЛА С α -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В РАСТВОРЕ И СИЛИКАТНОМ ГИДРОГЕЛЕ	147
Очереднюк Е.А.	НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ, АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ	87
Панова Е.В.	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА СВИНЦА(II) С ТРИДЕНТАНТНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА	88
Паширова Т.Н.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ФЕРМЕНТОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИМЕДИЦИНСКИЕ НАНОУСТРОЙСТВА	59
Петрова А.Ю.	СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИРАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ РАНЕЕ НЕДОСТУПНЫХ 3-АРИЛ-2,3- ДИГИДРОТИАЗОЛО[3,2-a]ПИРИМИДИН-2-КАРБОКСИЛАТОВ	119
Планкина Е.С.	СИНТЕЗ ДИБЕНЗОАТА ТРИС(2,6- ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)ВИСМУТА	148
Прудченко А.П.	СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	60
Пушкарева Е.А.	ДЕНДРОНЫ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛАМИДОВ ИМИДАЗОЛ- 4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И CuAAC ДЕНДРИМЕРЫ ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ	89
Разуваева Ю.С.	АГРЕГАТЫ НА ОСНОВЕ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК НАНОНОСИТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	120
Радаев Д.Д.	АМФИФИЛЬНЫЕ ННС-КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ И CuAAC- ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛ-4,5- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	90
Рассабина А.Е.	ПЕРСПЕКТИВА СОЗДАНИЯ И АНАЛИЗ БИОДОСТУПНЫХ ФОРМ МЕЛАНИНА ИЗ ЛИШАЙНИКА <i>SETRARIA ISLANDICA</i> (L.) ACH	61
Романов С.Р.	СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,	149

	СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРУЮ ГРУППУ		
Рыжжина И.С.	РАЗБАВЛЕННЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ	34	
Санина Н.А.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ ДИНИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ПРОЛЕКАРСТВ ДЛЯ “НО-ТЕРАПИИ” ИНФЕКЦИОННЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ	17	
Селектор С.Л.	УПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ	18	
Семешкина Д.Д.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С НИКЕЛЕМ И АЛАНИНОМ СОСТАВА $[CeNi_6(Ala)_{12}][(Ln_xCe_{1-x})(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$	91	
Смекалов Д.И.	ДВУХМОДАЛЬНЫЙ КОНТРАСТНЫЙ АГЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ Fe ₃ O ₄ И СОЕДИНЕНИЯМИ Mn ²⁺ . ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ НА МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	121	
Соколов М.Н.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ	35	
Старостин Р.О.	ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ РЕКООРДИНАЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ БИС(АЗА-18-КРАУН-6) СОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОНОВ С КАТИОНАМИ ЭТИЛАММОНИЯ	62	
Стойков И.И.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФАНОВ: САМООРГАНИЗАЦИЯ И БИМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	36	
Ступников А.А.	УПРАВЛЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ СЕКТОРООБРАЗНЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ ЗА СЧЕТ ИНКРЕМЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МОНОДЕНДРОНА	63	
Терехова И.В.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И ПОЛИМЕРОВ	37	
Тимошенко В.В.	РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕН-КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ- 137 ИЗ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ СРЕД	64	
Третьякова Д.А.	ДИСПИРОТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНЫ: СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	122	
Утеева Ж.Д.	ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА НА ЦЕОЛИТОПОДОБНОМ МАТЕРИАЛЕ БОРОФОСФАТА МЕДИ $LiCu_2[BP_2O_8(OH)_2]$	123	
Федин В.П.	ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	19	
Федорова О.А.	ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ АНАЛИЗА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ	20	
Федосеева А.А.	ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ	124	
Федянин И.В.	ДИЗАЙН НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ АХИРАЛЬНЫХ	65	

Филимонова Д.А.	МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДИЗАЙН ТВЁРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, НАГРУЖЕННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТОМ	150
Черкасова А.В.	НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ХИМИИ КОФАЦИАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: САМОСБОРКА "КЛЕТКА"- ПОДОБНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ БИС-ДИОКСОЛЕНОВ	66
Чурбанова Е.С.	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С РОДАМИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ГИПОКСИИ НА КЛЕТОЧНЫХ ЛИНИЯХ	92
Шведова А.Е.	ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ВЕРХНЕМ ОБОДЕ 1,3-ДИКЕТОННЫЕ ГРУППЫ, НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Eu^{3+} И СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ Eu^{3+} -ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ	93
Якимова Л.С.	ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	67