



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук

«Школа аспиранта и студента» им. А.Н. Несмеянова»

XXIII Студенческая
стендовая сессия
Начинающий учёный-2025

08 сентября - 10 сентября

Сборник тезисов докладов

г. Москва, 2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Содержание	2
Тезисы докладов	3
1. АКИМОВА Варвара Борисовна	4
2. БАБАСКИНА Мария Михайловна	5
3. БОЛЬШАКОВ Артем Алексеевич	6
4. БОРИСОВ Глеб Николаевич	7
5. ВАСИН Андрей Иванович	8
6. ВЕЩЕВА Анна Максимовна	9
7. ГОЛОХВАСТОВА Виктория Игоревна	10
8. ДАНИЛЮК Виктория Викторовна	11
9. ЗВЕРЕВА Олеся Владиславовна	12
10. ЗОРИХИН Богдан Максимович	13
11. ИВАНОВА Полина Вячеславовна	14
12. ИВАНОВА Юлия Михайловна	15
13. КИКТЕВА Яна Владимировна	16
14. КОРОЧАНЦЕВ Василий Алексеевич	17
15. КУЦЕВАЛОВА Ульяна Александровна	18
16. ЛЕБЕДЕВА Наталия Дмитривна	19
17. ЛИ Виктория Андреевна	20
18. ЛИТВИНЕНКО Елизавета Александровна	21
19. ЛОГИНОВ Евгений Дмитриевич	22
20. ПЕРЕВОЗЧИКОВ Вячеслав Алексеевич	23
21. ПОЛОЗОВ Евгений Станиславович	24
22. САБАНИН Андрей Русланович	25
23. СЕМЕНИХИН Алексей Викторович	26
24. СИПИЕВА Анастасия Сергеевна	27
25. СМОЛИНА Елизавета Андреевна	28
26. СТАРИКОВ Денис Витальевич	29
27. ТАРАНЧЕНКО Евгений Олегович	30
28. ТОРОПОВ Павел Андреевич	31
29. ТУГУШЕВ Михаил Дмитриевич	32
30. ТЮПАКОВА Дария Евгеньевна	33
31. ФОКИНА Мария Андреевна	34
32. ЦЕЛУКОВСКАЯ Екатерина Дмитриевна	35
33. ШЕВЕРДИНА Кристина Максимовна	36

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИЗОМЕРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

АКИМОВА Варвара Борисовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория криохимии биополимеров (322)

Криогели представляют собой гелевые гетерофазные системы, которые получают в неглубоко замороженных растворах данного полимера [1]. Такие материалы могут применяться в системах доставки лекарственных средств, как носители биологически активных молекул, ферментов и клеток [2-3].

На свойства криогелей ПВС влияют различные факторы, в том числе добавки растворимых веществ, внесенные в раствор полимера до проведения криогенной обработки.

В нашей работы были получены криогели ПВС, содержащие добавки фталевой, изофталевой и терефталевой кислот в разных концентрациях, поскольку производные этих кислот обладают биологической и антимикробной активностью, и используются в синтезе различных фармацевтических препаратов [4].

Для полученных образцов были оценены модули упругости и температура плавления (рис. 1). Показано, что упругость образцов с ростом концентрации добавок увеличивается, а теплостойкость снижается.

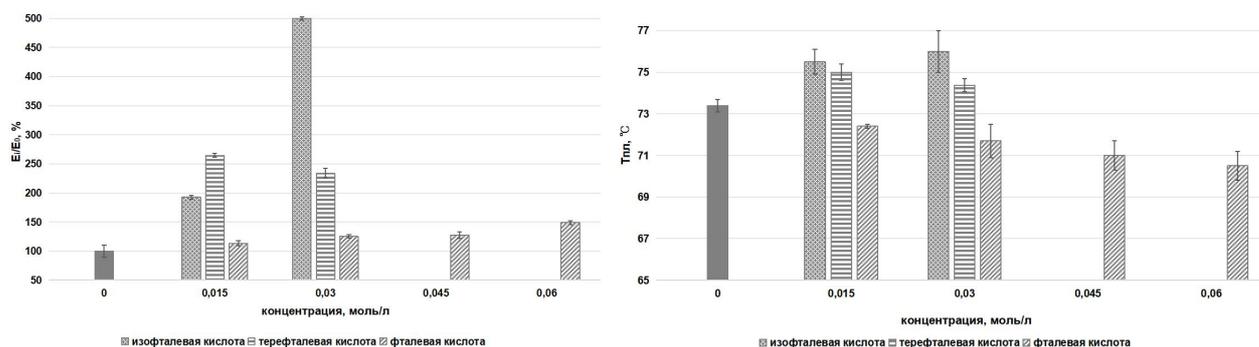


Рис. 1. Графики зависимостей модулей упругости E и температуры плавления криогелей ПВС от концентрации добавок фталевой кислоты и ее изомеров в образцах

Также была изучена динамика высвобождения веществ из матрицы криогелей ПВС. Показано, что в случае всех трех дикарбоновых ароматических кислот процесс высвобождения веществ из полимерного носителя протекает свободно.

Полученные результаты демонстрируют, что криогели поливинилового спирта могут использоваться в качестве депо-форм для производных фталевой кислоты и ее изомеров.

Список литературы

- [1] Lozinsky V.I., Okay O.. *Basic principles of cryotropic gelation*, 2014, 49-101.
- [2] Saylan Y., Denizli A.. *Gels*, 2019, 5 (2), 1-20.
- [3] Лозинский В.И.. *Успехи химии*, 2002, 71 (6), 559-585.
- [4] Kushwaha N., Kaushik D.. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2016, 6 (3), 159-171.

Подпись докладчика:

/В.Б. Акимова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Колосова О.Ю./

Исследование фотостабильности производных перилендиимида с помощью масс-спектрометрии

БАБАСКИНА Мария Михайловна

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 4 курс
Группа исследования молекулярных материалов (№210)

За последние годы возрос интерес к поиску новых способов производства стабильной энергии из возобновляемых источников, в следствие чего особую популярность приобрели перовскитные солнечные элементы (ПСЭ), являющиеся потенциально самыми перспективными устройствами для преобразования солнечной энергии в электричество. Хотя эти элементы и демонстрируют высокую эффективность работы [1], основной проблемой остается их нестабильность к воздействию света [2], что затрудняет их широкое коммерческое использование в долгосрочном периоде.

Производные перилендиимида (ПДИ), давно применяемые в промышленности как дешевые красители и пигменты, недавно привлекли значительное внимание ученых благодаря своей способности поглощать свет в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне из-за низких энергетических уровней и высокому сродству к электрону. Эти свойства делают ПДИ подходящими кандидатами для использования в органических полупроводниковых и фотоэлектронных устройствах в качестве переносчиков электронов, которые обеспечивают основную стабильность и эффективность ПСЭ [3].

В данной работе с использованием масс-спектрометрии и других физико-химических методов была исследована фотостабильность ряда производных перилендиимида с различными заместителями у имидного атома азота (Рис. 1). На основе полученных результатов был сделан вывод о корреляции структуры перилендиимидов с их фотостабильностью. Показано, что наиболее фотостабильным является соединение **7**, содержащее разветвленный алкильный заместитель. Введение в состав заместителя гидроксид- или N-замещенных аминогрупп приводит к существенному снижению фотостабильности соответствующих перилендиимидов. Полученные результаты могут стать основой для направленного дизайна фотостабильных производных перилендиимида для применения в качестве компонентов фотоактивного слоя солнечных батарей.

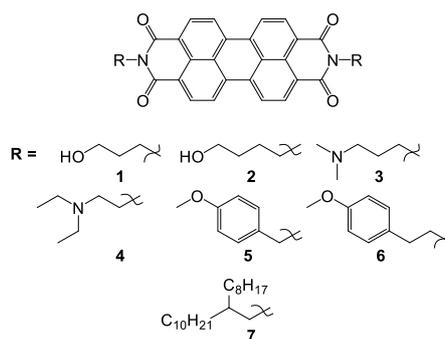


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Список литературы

- [1] Mathew. S. [et al.]. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers // *Nat. Chem*, **2014**, 6, 242-247.
- [2] Zhao X. [et al.]. Stability Issues on Perovskite Solar Cells // *Photonics*, **2015**, 2(4), 1139-1151.
- [3] Cheng P. [et al.]. Perylene Diimide-Based Oligomers and Polymers for Organic Optoelectronics // *Acc. Mater. Res*, **2022**, 3(3), 309-318.

Подпись докладчика:

/М.М. Бабаскина/

Подпись руководителя:

/к.х.н., доцент, Е.А. Хакина/

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ С КОМБИНИРОВАННЫМИ ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ

БОЛЬШАКОВ Артём Алексеевич

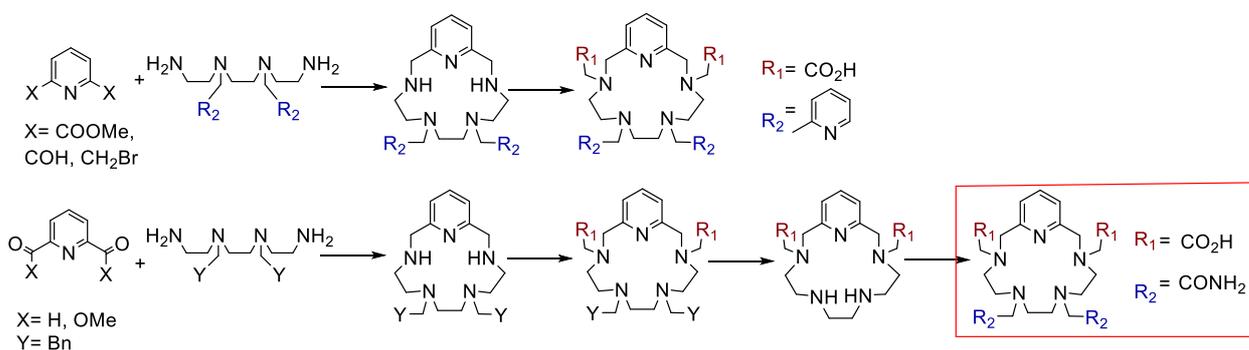
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 4 курс
бакалавриата

Лаборатория по разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для
получения радиофармпрепаратов (135)

Пиридинсодержащие азакраун-соединения находят применение в медицине, как хелатирующие агенты для радиофармацевтических препаратов. Радиофармпрепараты представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые посредством линкера к векторной биомолекуле. Существующие на данный момент лиганды удовлетворяют не всем требуемым условиям, поэтому разработка новых производных пиридиназакраун-соединений является актуальной задачей.

Известны случаи, когда азакраун-эфиры, содержащие комбинацию различных по природе хелатирующих групп, более эффективно образуют комплексы с ионами металлов, чем аналогичные соединения с одинаковыми заместителями, но на данный момент примеров таких лигандов мало [1]. Поэтому целью данной работы является разработка новых производных пиридиназакраун-соединений с комбинацией двух типов хелатирующих групп. Введение жесткого фрагмента способно увеличить скорость комплексообразования, а наличие комбинации хелатирующих групп различной природы – обеспечить высокую термодинамическую стабильность комплексов в физиологических условиях.

Нами было предложено две стратегии синтеза лигандов с комбинированными хелатирующими группами. Первая представляет собой получение краун-эфира с одним типом хелатирующих групп с последующим введением другого типа, а вторая – защиту аминогрупп краун-эфира с дальнейшим варьированием снятия и введения различных заместителей. Выявлено, что первая стратегия не является оптимальной, поэтому синтез был осуществлен по второму пути. В результате работы был получен целевой лиганд, содержащий комбинацию карбоксильных и амидных хелатирующих групп. Структура всех новых соединений была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.



Список литературы

[1] Le Fur M.; Beyler M.; Molnar E. *Chemical Communications*, **2017**, 53, 9534-9537.

Подпись докладчика:

/А.А. Большаков/

Подпись руководителя:

/асп., м.н.с. О.В. Тарасенко/

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ RE(I) С ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

БОРИСОВ Глеб Николаевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 3 курс

Лаборатория гидридов металлов, №119

Современные эффективные катализаторы реакций гидрирования, дегидрирования и гидрофункционализации представляют собой комплексы достаточно дорогих благородных металлов, вследствие чего одной из основных задач современной химии является создание дешевых и менее токсичных альтернативных систем. Достойным кандидатом для этого является относительно недорогой рений, который имеет потенциал в подобных превращениях [1].

Одним из основных принципов дизайна катализаторов является использование лигандов с дополнительными реакционными центрами (Нойори, Шво). Такой подход обеспечивает кооперативную активацию субстратов и называется бифункциональный катализ.

В связи с этим целью работы являлось исследование реакционной способности трикарбонильных комплексов Re(I) с диазидифосфациклооктановыми лигандами (Схема 1), в структуре которых основным центром является лиганд, а кислотным – атом металла. Такие системы обладают высоким потенциалом для применения в качестве катализаторов (де)гидрирования полярных ненасыщенных связей [2].

В рамках исследования был оптимизирован синтез бромидного и катионного комплексов $(P_2^{Ph}N_2^{pTol})Re(CO)_3Br$ и $[(P_2^{Ph}N_2^{pTol})Re(CO)_3]^+$. Была исследована реакционная способность бромидного комплекса с кислотами Брэнстеда (CF_3COOH , CF_3SO_3H) и абстракторами галогена ($AgPF_6$, $NaB(C_6F_5)_4$). Все новые соединения были охарактеризованы спектральными методами (ИК, ЯМР), а в случае наличия кристаллической фазы методом РСА.

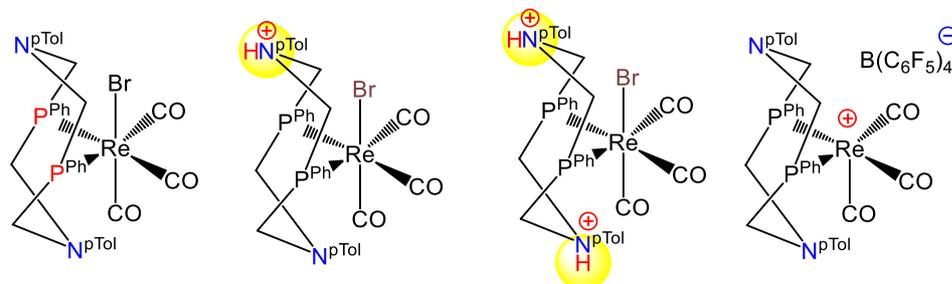


Схема 1. Объекты исследования

Список литературы

- [1] Wei D., Roisnel T., Darcel C., Clot E., Sortais J.B. *ChemCatChem*. **2017**. 9(1). 80-83.
[2] Bullock R.M., Helm M.L. *Acc. Chem Res.* **2015**. 48(7). 2017–2026.

Подпись докладчика:

/Г.Н. Борисов/

Подпись руководителя(ей):

/м.н.с. С.А. Коваленко/

РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО СВЯЗЫВАНИЯ МЕЖДУ БИОЛОГИЧЕСКИМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

ВЕЩЕВА Анна Максимовна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 3 курс
Лаборатория рентгеноструктурных исследований, № 201

Взаимодействие биологически активных молекул с макромолекулами играет ключевую роль в процессах живых систем, включая связывание лекарств с белками-мишенями и ферментативные реакции. Современные методы квантовой химии, такие как квантовая теория «Атомы в молекулах», позволяют анализировать электронную плотность и энергетические характеристики для определения параметров связывания. В данной работе реализован подход, объединяющий полуэмпирические расчеты (GFN-xTB) и автоматизированную обработку структур, квантово-химические расчеты в программном пакете ORCA и метод QTAIM в программе Multiwfn, что обеспечивает сочетание точности и скорости прогнозирования энергий связывания в условиях *in silico*.

Для достижения высоких показателей была проведена предобработка молекулярных структур. В ходе работы была проведена оптимизация геометрии структуры гибридным методом QM/MM в xTB: QM-часть рассчитывается методом GFN2-xTB, MM-часть - силовым полем GFN-FF. Квантово-химические расчёты выполняются в ORCA на уровне теории B3LYP/6-311G**. Полученный файл «*.gbw», содержащий данные волновой функции, используется для последующего анализа в Multiwfn. В ходе проведения топологического анализа QTAIM выявляются критические точки связи (3;-1), а также плотность потенциальной энергии связи. Энергия взаимодействия рассчитывается с помощью формулы $E_{int} = \frac{1}{2}V_b$, где E_{int} – энергия взаимодействия, V_b – плотность потенциальной энергии.



Диаграмма 1. Абсолютные значения энергий взаимодействия исследуемых структур

Абсолютные значения энергий взаимодействия исследуемых структур, представленные на диаграмме 1, варьируются в пределах от 213,19 до 701,40 кДж/моль, что свидетельствует о различной силе связывания между биологическими макромолекулами и лигандами.

Данный подход способствует эффективной оценке энергии связывания с высокой скоростью, что позволяет применять его для скрининга лекарственных соединений и предсказания устойчивости комплексов белков с лигандами. Это может быть полезно в биоинформатике, молекулярном моделировании и дизайне лекарственных препаратов.

Подпись докладчика:

/А.М. Вещева/

Подпись руководителя(ей):

/н.с., к.х.н. А.Д. Володин/

Ферроценилзамещенные хинолины и их биологическая активность

ГОЛОХВАСТОВА Виктория Игорьевна

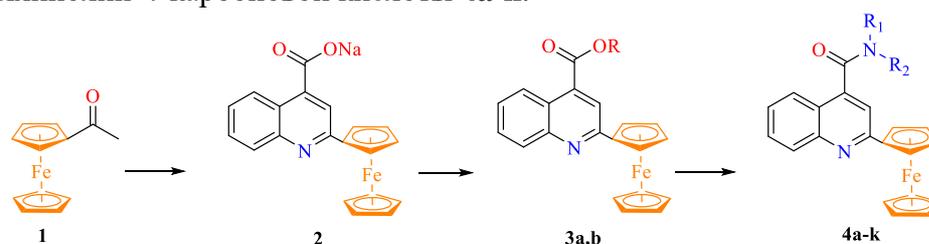
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 4 курс
Группы исследования молекулярных материалов (210)

В настоящее время высокой востребованностью обладают антимикобактериальные средства, то есть средства лечения туберкулеза. Туберкулез представляет очень серьезную проблему не столько из-за числа носителей, и даже не только из-за огромного числа проявления активных форм заболевания, сколько из-за роста числа случаев со множественной лекарственной устойчивостью возбудителя.

Введение металлорганического фрагмента ферроцена в структуру уже существующей биоактивной молекулы представляет собой перспективный метод создания новых, более эффективных препаратов. Благодаря своей небольшой и жесткой структуре его липофильные свойства обеспечивают эффективное проникновение через клеточные мембраны [1].

Целью данной работы являлся синтез новых ферроценилзамещенных производных хинолинов и изучение их биологической активности.

Синтез 2-ферроценилхинолин-4-карбоксилата натрия проводили по реакции Пфитцингера [2]. Дальнейшая модификация заключается в синтезе гидразида и амидов 2-ферроценилхинолин-4-карбоновой кислоты **4a-k**.



Некоторые полученные соединения протестированы на активность в отношении трех штаммов микобактерий. Минимальная ингибирующая концентрация для 2-ферроценилхинолин-4-карбоновой кислоты, ее натриевой соли и 2-ферроценилхинолин-4-карбогидразида составила более 80 мкг/мл. Для этилового эфира и аллиламида 2-ферроценилхинолин-4-карбоновой кислоты минимальная ингибирующая концентрация составила 80 мкг/мл. Полученные данные говорят о слабом антимикобактериальном эффекте синтезированных соединений.

Соединение	4	5	6b	7	8a
<i>M. abscessus</i>	>80	>80	>80	>80	>80
<i>M. avium</i>	>80	>80	>80	>80	>80
<i>M. intracellulare</i>	>80	>80	80	>80	80

Список литературы

- [1] Margaret A. L. Blackie, Kelly Chibale Metalloocene Antimalarials: The Continuing Quest // *Met.-Based Drugs*, **2008**, 1-10.
- [2] Moskalenko A. I., Boeva A. V., Boev V. I. Reaction of Acetyl- and 1,1'-Diacetylferrocene with Isatin (Pfitzinger Reaction) // *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, 81, 535-541.

Подпись докладчика:

/В.И. Голохвастова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. А.Н. Родионов/

СИНТЕЗ АЦИКЛИЧЕСКИХ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Pb^{2+}

ДАНИЛЮК Виктория Викторовна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 1 курс магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (№107)

За последние годы радионуклидная диагностика и терапия с использованием радиофармпрепаратов стали важными направлениями современной медицины [1]. Их эффективность зависит от стабильного связывания радиоактивных изотопов с помощью хелатирующих агентов, обеспечивающих целенаправленное накопление в опухолях [2]. Свинец занимает особое место в ядерной медицине благодаря своим перспективным изотопам. В настоящее время известно ограниченное число хелаторов с высокой аффинностью к Pb^{2+} (например, ТСМС, ДТРАм), при этом возможности ациклических хелаторов для комплексообразования со свинцом изучены недостаточно [3].

В нашей работе были разработаны методики синтеза бифункциональных производных ациклического хелатирующего агента H_6aPyha , а также было исследовано их комплексообразование с катионом Pb^{2+} . Оценка *in vitro* устойчивости комплексов H_6aPyha и его производного $H_6aPyha-OBn$ с $[^{210}Pb]Pb^{2+}$ показала, что в присутствии сывороточных белков перехелатирование радионуклида не наблюдается по крайней мере в течение 2 суток (рисунок 1).

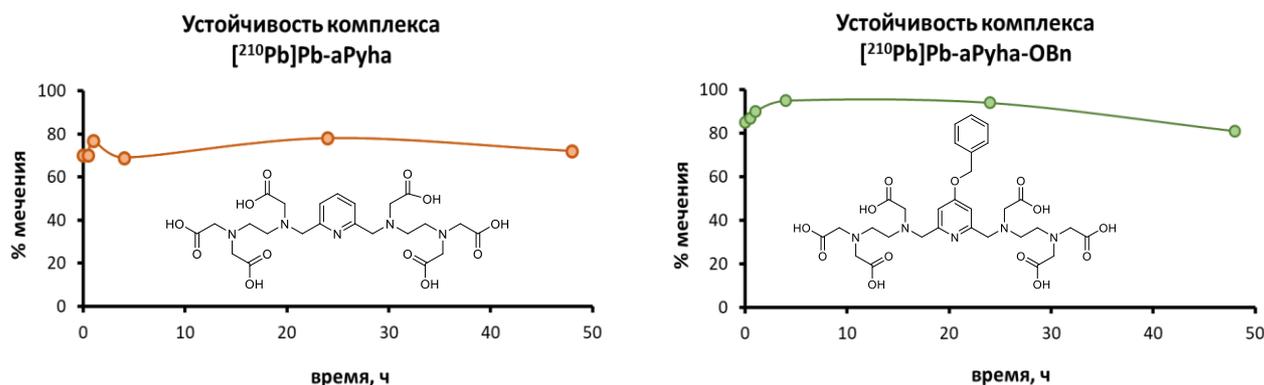


Рисунок 1.

Таким образом, хелатирующий агент H_6aPyha и его производное образует с катионом Pb^{2+} комплексы с высокой термодинамической и кинетической устойчивостью. Благодаря бифункционализации данный хелатор может быть конъюгирован с различными биомолекулами, что делает его перспективными для дальнейших исследований *in vivo*.

Список литературы

- [1] Straathof N.J.W., Magnus C.B., Zhuravlev F., Jensen A.I. *Molecules*, **2021**, 26 (4603), 1-9.
- [2] Zubenko A.D., Shchukina A.A., Chernikova E.Y., Egorova B.V., Ikonnikova I.S., Priselkova A.B., Larenkov A.A., Bubenshchikov V.B., Mitrofanov A.A., Fedorov Y. V., Fedorova O.A. *Dalt. Trans.*, **2024**, 53, 1141–1155.
- [3] Ingham A., Kostelnik T.I., McNeil B.L., Patrick B.O., Choudhary N., Jaraquemada-Peláez M.D.G., Orvig C. *Dalt. Trans.*, **2021**, 50, 11579–11595.

Подпись докладчика:

/В.В. Данилюк/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н., профессор О.А. Федорова/
/асп. 2 г.о. Меньшиков-Тонян М.А.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

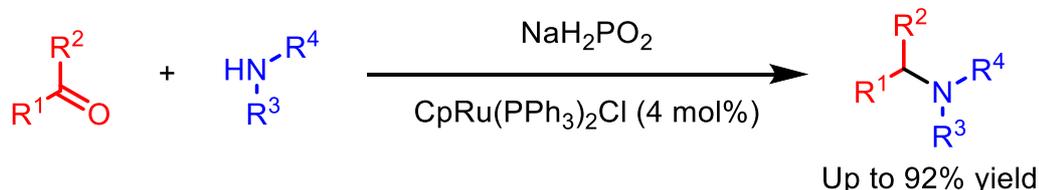
ЗВЕРЕВА Олеся Владиславовна

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 1 курс магистратуры

Лаборатория эффективного катализа (№103)

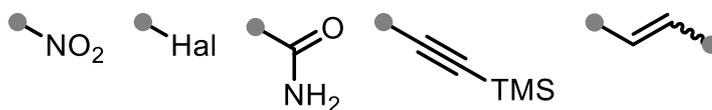
Гипофосфит натрия (NaH_2PO_2) представляет собой привлекательный восстановитель, обладающий такими практическими преимуществами, как низкая стоимость, коммерческая доступность и экологическая безопасность. При использовании данного реагента в качестве побочных продуктов происходит образование фосфитов и фосфатов, которые находят широкое применение в сельском хозяйстве. Гипофосфит натрия активно используется в промышленности, в частности для нанесения металлических покрытий на различные поверхности, однако возможность его применения в области органического синтеза исследована значительно меньше [1]. Ранее в нашей исследовательской группе были изучены гипофосфиты щелочных металлов в качестве восстановителей в некаталитическом варианте реакции восстановительного аминирования, играющей важную роль в фармацевтической химии [2]. Разработанные методы позволяют получать целевые амины с различными функциональными группами, однако для достижения препаративных выходов необходим нагрев реакционной массы до 110 – 130 °С, что затрудняет работу с чувствительными к температуре субстратами.

В данном исследовании мы разработали каталитический метод восстановительного аминирования с использованием гипофосфита натрия, что позволило снизить температуру реакции вплоть до комнатной, а изучение субстратной специфичности продемонстрировало толерантность к широкому спектру функциональных групп.



- Mild reaction conditions
- Cheap and non-toxic reductant

- Functional group tolerance



Список литературы

- [1] Guyon, C.; Métaу, E.; Popowycz, F.; Lemaire, M., *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13 (29), 7879–7906.
[2] Kliuev, F.; Kuznetsov, A.; Afanasyev, O. I.; Runikhina, S. A.; Kuchuk, E.; Podyacheva, E.; Tsygankov, A. A.; Chusov, D., *Org. Lett.* **2022**, 24 (42), 7717–7721.

Подпись докладчика:

/О.В. Зверева/

Подпись руководителя:

/ д.х.н., проф. Д.А. Чусов/

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА АЗИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СИДНОНОВ

ЗОРИХИН Борис Максимович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, 2 курс
Лаборатория ТОС и ЯМР ФГБУН ИНЭОС РАН

В работе представлены результаты синтеза и исследования азидных производных сиднонов методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Сидноны являются важными мезоионными соединениями с широким спектром фармакологических свойств, включая антимикробное, противовоспалительное и противоопухолевое действие.

Целью работы являлось получение азидных производных сиднонов с различными заместителями и изучение их структурных особенностей с помощью ЯМР-спектроскопии.

Были синтезированы производные сиднонов (4-7) с выходами от 37% до 61%. Для анализа использовались методы ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Показано, что ЯМР-спектроскопия является эффективным методом для изучения структурных особенностей сиднонов. Полученные данные могут быть использованы для предсказания спектров родственных соединений и дальнейшего исследования их свойств.

Список литературы

Sachin K. Bhosale et al. *Der Chemica Sinica*, **2015**, 6(4), 79-95.

Christopher S. Dunkley, Charles J. Thoman. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, *13*, 2899-2901.

Гюнтер Х. *Введение в курс спектроскопии ЯМР*. — М., 1984.

Подпись докладчика:

/Б.М. Зорихин/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н. И.А. Годовиков, к.х.н. Н.Г. Фролова/

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ С БЕЛКАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ MALDI-TOF

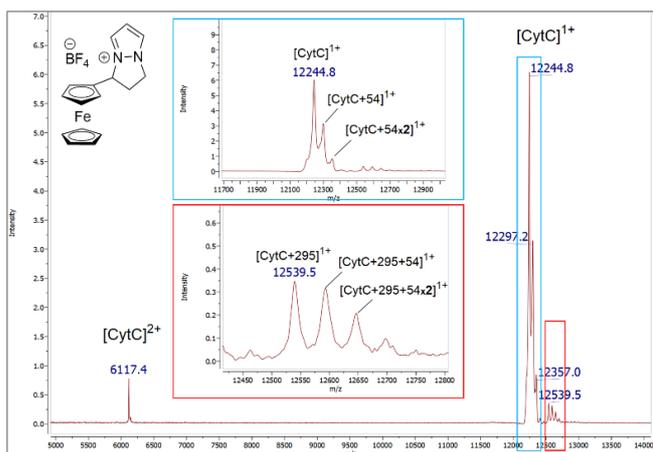
ИВАНОВА Полина Вячеславовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Группа исследования молекулярных материалов № 210

Использование металлоценовых гетероциклических соединений в медицинских целях давно рассматривается как перспективный путь для разработки препаратов широкого спектра действия благодаря их низкой токсичности, стабильности, липофильности, лёгкости модификации и уникальным электрохимическим свойствам. Биологическая активность таких соединений может проявляться путем их взаимодействия с макромолекулами живой клетки: нуклеиновыми кислотами, полисахаридами и белками [1].

Для изучения взаимодействия лекарственных средств с биомacroмолекулами помимо ЯМР оптической и ИК-спектроскопии, часто применяется и метод масс-спектрометрии с «мягкой» ионизацией – матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI) и электрораспылением (ESI). Метод MALDI наряду с высокой чувствительностью и точностью, необходимых для идентификации взаимодействий различной природы, также является экспрессным [2].



Цель исследования в поиске и интерпретации взаимодействия ферроценовых и цимантреновых гетероциклических производных (триазол, бензотриазол и пиразол) с белками (цитохромом С, казеином и БСА) с помощью метода масс-спектрометрии MALDI-TOF. В ходе исследования, прежде всего, удалось определить оптимальные процедуры подготовки проб металлоорганических соединений, белков и их смесей, обеспечивающие получение масс-спектра высокого качества.

Анализ показал, что при избытке металлоорганических соединений относительно белков в масс-спектре наблюдаются дополнительные сигналы ионов вблизи сигнала иона белка, соответствующие ионам переходных металлов. Кроме того, в случае анализа смеси цитохрома С и 3-ферроценил-2,3-дигидро-1H-пиразоло[1,2-а]пиразол-4-ий тетрафторбората наблюдалось взаимодействие не только с ионом железа, но и с положительно заряженной частью соединения.

Результаты MALDI-TOF анализа свидетельствуют, что взаимодействие происходит в условиях газовой фазы, образованной при ионизации с помощью лазерного импульса в процессе анализа. Разработанный аналитический подход может позволить эффективно выявлять наличие взаимодействия металлоорганических соединений с белками.

Список литературы

- [1] Бабин В. Н. и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, *11*, 2405-2405.
- [2] Mädler S., Erba E. B., Zenobi R., *Applications of MALDI-TOF spectroscopy*, **2012**, 1-36.

Подпись докладчика:

/П.В. Иванова/

Подпись руководителя(ей):

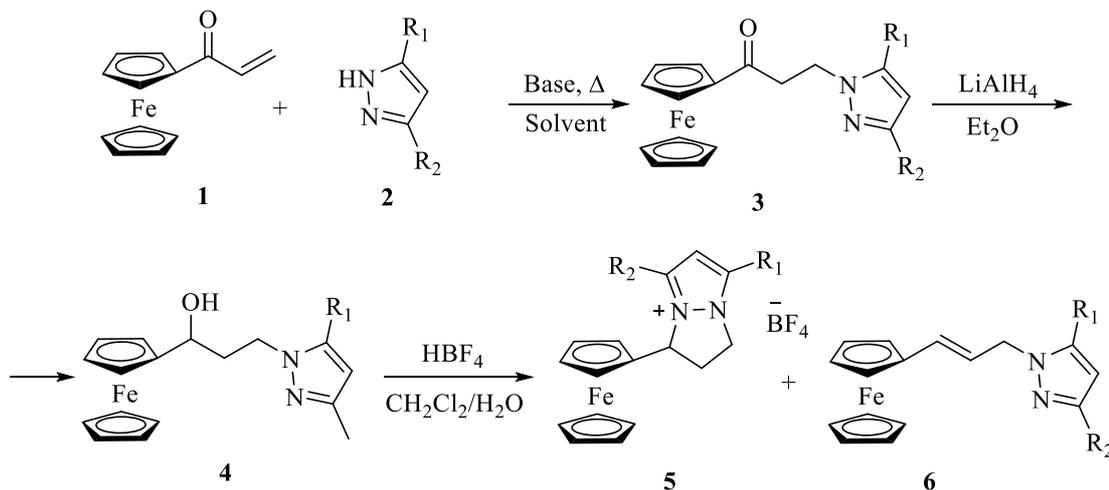
/с.н.с., к.х.н. А.Н. Родионов/
/м.н.с. Е.П. Антошкина/

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5,7-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 1-ФЕРРОЦЕНИЛ-2,3-ДИГИДРО-1H-ПИРАЗОЛО[1,2-a]ПИРАЗОЛОНОВ.

ИВАНОВА Юлия Михайловна
НИЯУ МИФИ, 2 курс магистратуры
Группа исследования молекулярных материалов № 210

Введение металлоорганических фрагментов в структуру биологически активных соединений (БАС) представляет собой перспективную стратегию направленного модифицирования их фармакологических свойств. В частности, модификация ферроценом повышает активность БАС благодаря его стабильности, способности к обратимому одноэлектронному окислению, низкой токсичности и хорошей проницаемости через клеточные мембраны и растворимости [1]. Гетероциклические системы, в частности производные пиразола, широко применяются в фармакологии благодаря их разнообразной биологической активности [2]. Синтез гибридных молекул, содержащих как ферроценовый, так и гетероциклический фрагменты, приводит к новым соединениям с выраженной антимикробной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью [3].

В данной работе была изучена региоселективность присоединения несимметричных пиразолов **2** к ферроценилвинилкетону **1**. В случае, когда электронные свойства заместителей **R**₁ и **R**₂ пиразольного фрагмента сильно отличаются подобраны оптимальные условия для синтеза каждого из изомеров. После восстановления кетонов до соответствующих спиртов **4** была изучена их реакционная способность в условиях реакции ферроценилалкилирования в двухфазной водно-органической системе. В зависимости от электронных свойств заместителей **R**₁ и **R**₂ протекает реакция внутримолекулярного замещения с образованием пиразолопиразолиновых производных **5** или дегидратация что приводит к ранее недоступным ферроценилалкенилпиразолам **6**. Строение полученных соединений было подтверждено результатами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными рентгеноструктурного анализа.



Список литературы

- [1] M. Patra, G. Gasse. *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1 (9), 0066.
- [2] K. Karrouchi, S. Radi, Y. Ramli, J. Taoufik, Y.N. Mabkhot, F.A. Al-aizari, M. Ansar. *Molecules*, **2018**, 23 (1), 134–220.
- [3] Alexey N. Rodionov, Alexander A. Korlyukov, Alexander A. Simenel. *J. Molec. Struct.*, **2022**, 1251 (1), 132070.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/Ю.М. Иванова/
/с.н.с., к.х.н. А.Н. Родионов/

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИКЛИЗАЦИИ БИС(ДИКАРБОЛИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

КИКТЕВА Яна Владимировна

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 3 курс
Лаборатория рентгеноструктурных исследований (201)

Методы квантовой химии являются одним из способов, с помощью которых можно изучать процессы, которые сложно исследовать экспериментально. Одной из таких задач является поиск пространственных структур переходных состояний, что является важным аспектом, поскольку они играют ключевую роль в понимании механизмов реакции. Применяя разные расчетные методы, можно получить пути реакций и величины активационных барьеров, зависящие в том числе от условий синтеза, которые можно варьировать в зависимости от поставленной задачи.

Соединения, основанные на полиэдрических гидридах бора, вызывают интерес в разных сферах, таких как фармацевтика и полупроводниковые материалы. В связи с этим важно иметь представление о деталях их синтеза для получения производных, отвечающих определенным требованиям. Понимание механизма реакции помогает более точно контролировать процесс, регулировать соотношение образующихся продуктов и направлять реакцию в нужное русло.

В данной работе изучались 11 реакций внутримолекулярной циклизации в бис(дикарболидных) комплексах кобальта, в ходе которых получают различные продукты (Рис). Для получения путей этих реакций и ориентировочных конфигураций переходных состояний использовался метадинамический подход MD-RMSD, реализованный в программе xTB. В дальнейшем для уточнения структур и оценки их термодинамических характеристик, таких как энергия Гиббса, были выполнены квантово-химические расчеты с помощью программы ORCA.

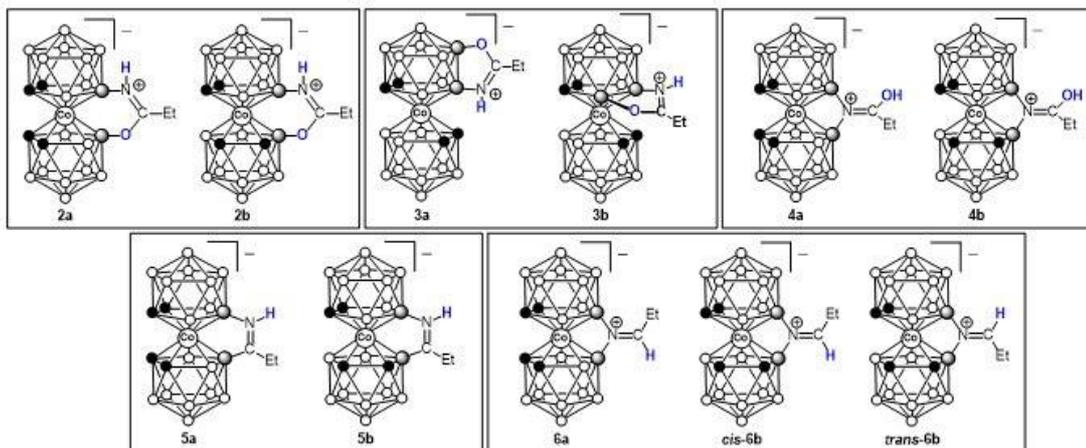


Рис. Структура 11 возможных продуктов.

Список литературы

- [1] Bogdanova, Ekaterina V., Stogniy Marina Yu, Anufriev Sergey A., *Inorganica Chimica Acta*, **2025**, Vol. 578.

Подпись докладчика:

/Я.В. Киктева/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н. А.Д. Володин/

Некаталитические методы синтеза нитрилов и аминов из карбонильных соединений с помощью гипофосфита натрия.

КОРОЧАНЦЕВ Василий Алексеевич

Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 3 курс
Лаборатория эффективного катализа, 103

Образование одинарных связей С-С имеет первостепенное значение в органическом синтезе; при этом одновременное введение функциональных групп, таких как нитрил или сложный эфир, может значительно увеличить его практическую пользу для получения многофункциональных продуктов.

Нами разработан удобный одностадийный протокол восстановительной конденсации между метилцианоацетатом и альдегидами в присутствии стабильного, экологически безопасного, дешевого и доступного в промышленных количествах гипофосфита натрия в качестве восстановителя [1].

Амины являются важным классом органических соединений. Они находят широкое применение в фармацевтике, производстве красителей и др. Восстановительное аминирование – один из основных путей получения аминов, однако использование некоторых аминов неудобно в препаративном отношении. В таком случае применение вместо аминов соответствующих формамидов оказывается удобным решением. Мы предлагаем пример такого решения с использованием гипофосфита натрия [2].

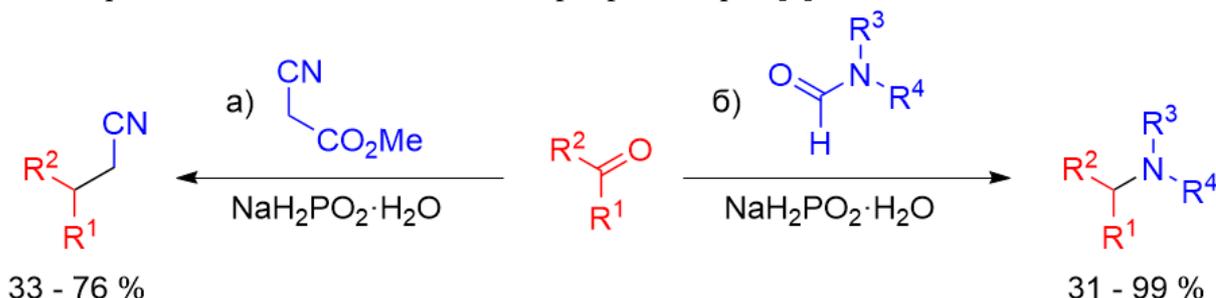


Схема 1. а) Восстановительная конденсация между метилцианоацетатом и альдегидами в присутствии гипофосфита натрия. б) Восстановительное аминирование с использованием диалкилформамидов в качестве синтетических эквивалентов аминов.

Список литературы

- [1] Korochantsev V., Fatkulin A., Podyacheva E., Boldyrev A., Afanasyev O. and Chusov D. *Eur. J. Org. Chem.*, **2024**, 2024, e202401108
- [2] Fatkulin A.R., Korochantsev V., Afanasyev O. I., Podyacheva E., Chusova O., Muratov D. V., Godovikova M. I., Sergei Semenov and Chusov D. *New J. Chem.*, **2023**, 47 (14), p. 6532-6535

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ RET-СЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕДИ (II)

КУЦЕВАЛОВА Ульяна Александровна

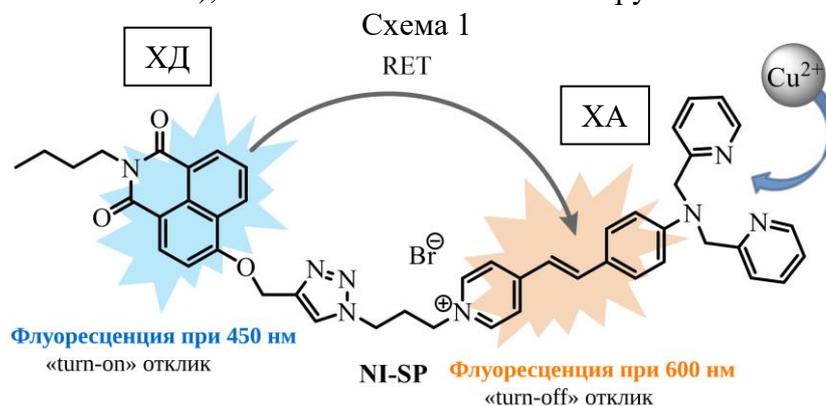
Институт элементоорганических соединений
Российской Академии наук им. А.Н. Несмеянова,

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (№107)

Катионы Cu(II) играют важную роль в живых организмах, а нарушение их обмена может служить маркером заболеваний. Соединения Cu(II) также являются распространенными неорганическими загрязнителями, поэтому мониторинг содержания Cu^{2+} в окружающей среде и в биологических системах – важная аналитическая задача.

Метод флуоресцентной спектроскопии позволяет с высокой точностью и чувствительностью определять катионы металлов с помощью оптических сенсоров. Для применения в клеточных условиях развивается ратиометрический подход при создании сенсорных молекул, который заключается во введении в состав сенсора двух хромофоров, один из которых содержит рецепторный фрагмент. Принцип работы таких систем основан на изменении эффективности резонансного переноса энергии (англ. Resonance Energy Transfer, RET) между хромофорами при связывании с анализируемым субстратом.

Нами предлагается подход, в котором хромофор-акцептор (ХА) энергии, представляющий собой производное стирилпиридина с рецепторной дипиколиламиновой группой и демонстрирующий уменьшение интенсивности флуоресценции при образовании комплекса с Cu^{2+} (отклик «turn-off») [1,2], комбинируется с хромофором-донором (ХД) – производным 4-алкокси-1,8-нафталимида, испускающим в другой спектральной области (схема 1). При этом в такой системе сигнал флуоресценции ХД тушится из-за резонансного переноса энергии (RET) на ХА, а в присутствии Cu^{2+} – разгорается (отклик «turn-on»), так как RET частично блокируется.



В результате, при разном содержании Cu^{2+} в растворе соотношение интенсивностей полос испускания на двух длинах волн будет отличаться, что позволит калибровать один сигнал по отношению к другому и проводить ратиометрическое определение концентрации Cu^{2+} в условиях, когда концентрация сенсора неизвестна.

Синтез NI-SP представлен в работе. Оптические и комплексообразующие свойства NI-SP были исследованы в водном растворе, а также были проведены исследования комплексообразования с Cu(II) в условиях *in vitro*.

Список литературы

- [1] Liu X., Zhang Y., *J. Fluoresc.*, **2016**, 26 (6), 2267–2270.
- [2] Xu W., Ren C., Teoh C.L., Peng J., Gadre S.H., Rhee H. W., Lee C. L.K., Chang Y. T., *Anal. Chem.*, **2014**, 86 (17), 8763–8769.

Подпись докладчика:

/У.А. Куцевалова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. М.А. Павлова/

ГИПОФОСФИТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ В НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ АМИНИРОВАНИИ

*ЛЕБЕДЕВА Наталья Дмитриевна
РХТУ имени Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория эффективного катализа №103*

Восстановительное аминирование – один из ключевых подходов к синтезу аминов, которые, в свою очередь, являются важными составляющими многих фармацевтических субстанций. Традиционные подходы к восстановительному аминированию предполагают использование таких восстановителей, как водород на палладиевом катализаторе либо борогидриды натрия. Классические методы имеют ряд недостатков, самые существенные из которых – низкая селективность процесса и возможное образование токсичных побочных продуктов.

Современные исследования зарекомендовали гипофосфит натрия как достойную альтернативу классически используемым подходам [1]. Однако восстановительная способность гипофосфит-аниона изучена фрагментарно: гипофосфиты других щелочных металлов, кроме натрия, вообще никогда ранее не были исследованы как восстановители в органических реакциях, что делает актуальным поиск новых подходов проведения аминирования с Р-Н восстановителями. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния катиона щелочного металла в солях с гипофосфит-анионом на эффективность в реакции восстановительного аминирования.

В проведенном исследовании было изучено влияние катионов Li, K, Rb и Cs в солях фосфорноватистой кислоты на восстановительную активность данных соединений в реакции восстановительного аминирования. Было показано, что катионы K, Rb и Cs позволяют проводить целевой процесс в более мягких условиях по сравнению с NaH_2PO_2 . Успешно получены различные амины, в том числе субстраты с двойными связями, гетероциклическими фрагментами и сложноэфирными группами. С высоким выходом получено действующее вещество лекарства, применяемого для лечения болезни Паркинсона - Пирибедил.

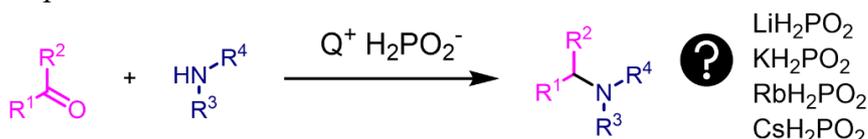


Схема 1. Изучения влияния катиона на восстановительную способность гипофосфита

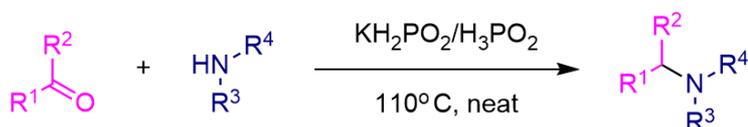


Схема 2. Разработанный подход к восстановительному аминированию с использованием системы $\text{KH}_2\text{PO}_2/\text{H}_3\text{PO}_2$

Список литературы

[1] F. Kliuev, A. Kuznetsov, O. I. Afanasyev, S. A. Runikhina, E. Kuchuk, E. Podyacheva, A. A. Tsygankov, D. Chusov, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7717–7721.

Подпись докладчика:

/Н.Д. Лебедева/

Подпись руководителя(ей):

/Д.А. Чусов /

КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА КАК НОСИТЕЛИ ФИТОГОРМОНОВ

ЛИ Виктория Андреевна

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, магистр 1 курса
Лаборатория криохимии биополимеров (322)*

В последние годы в области сельского хозяйства всё более широко применяются гидрогелевые материалы, особенно в контексте борьбы с эрозией почв и повышения фитопродуктивности растений [1]. Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – физические макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания растворов поливинилового спирта, их выдерживания в замороженном состоянии и оттаивания. КГПВС можно использовать в качестве носителей фитогормонов, влияющих на рост и развитие растений [2].

В данной работе методом «замораживания-оттаивания» были получены криогели поливинилового спирта в присутствии ауксинов разных концентраций – индолил-3-уксусной и индолил-3-масляной кислот в основной и солевой в виде калиевых солей форме. Для полученных образцов оценены модули упругости (рисунок 1), теплостойкость, а также изучена динамика высвобождения ауксинов из гелевой матрицы носителя в водное окружение.

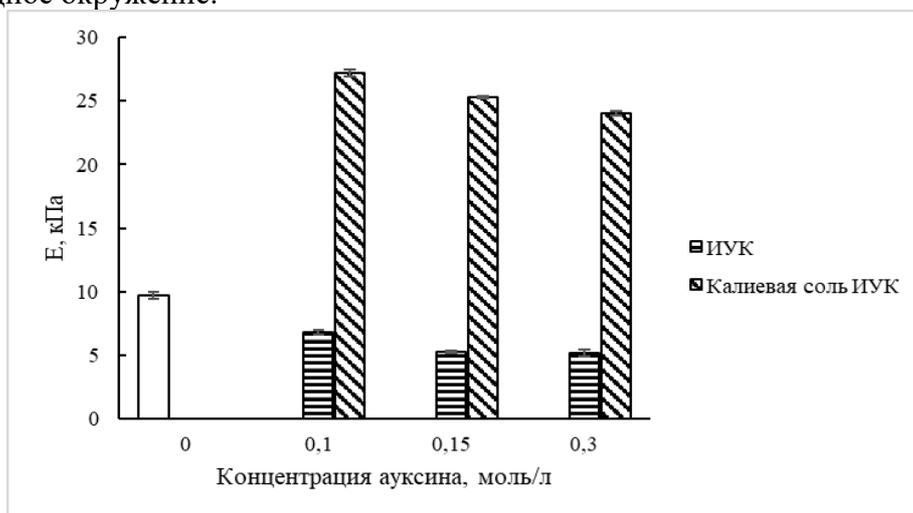


Рисунок 1. График зависимости модуля Юнга при одноосном сжатии (E) образцов КГПВС от концентрации внесённой добавки индолил-3-уксусной кислоты (ИУК) и калиевой соли ИУК

Показано, что криогели ПВС с добавками ауксинов сохраняют упругие свойства. Высвобождение веществ из гелевой матрицы носителя протекает свободно без диффузионных затруднений.

Таким образом, криогели поливинилового спирта могут быть использованы в качестве носителей ауксинов для растений.

Список литературы

- [1] Seerponkai N., Khammuang K., Fuggate P., Seerphonkai P. *JAPS*, 2023, 140 (2), e53311.
- [2] Лозинский В.И. *Успехи химии*, 1998, 67 (7), 641-655.

Подпись докладчика:

/В.А. Ли/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. О.Ю. Колосова/

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Lu³⁺ С ХЕЛАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

ЛИТВИНЕНКО *Елизавета Александровна*

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2 курс специалитета

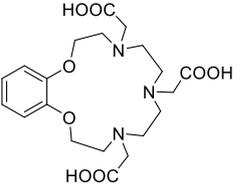
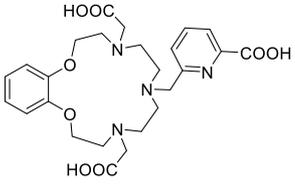
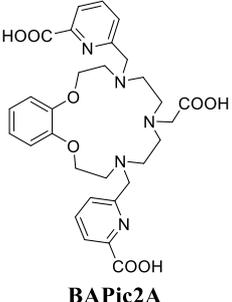
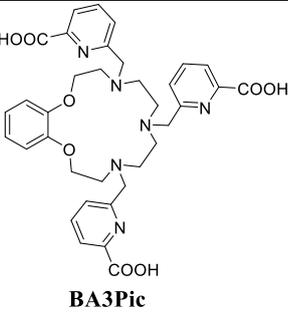
Лаборатория по разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов (№135)

Комплексообразующие свойства азакраун-соединений вызывают большой интерес у современных исследователей. Введение дополнительных координирующих групп в структуру макроцикла позволяет повысить устойчивость образующихся комплексов [1]. Наиболее широко используются карбоксильные и пиколиновые группы. Комбинируя разные типы координирующих групп в одной структуре, можно настраивать свойства лиганда под конкретный катион металла [2].

В связи с этим, целью данной работы является исследование комплексообразования с медицинским катионом Lu³⁺ серии 15-членных бензоазакраун-соединений, содержащих комбинацию карбоксильных и пиколиновых хелатирующих групп в макроцикле.

Образование комплексов подтверждали методом ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, их состав изучали с помощью элементного анализа, для определения устойчивости комплексов и состава частиц использовали метод потенциометрического титрования. Исследовалось влияние структуры лигандов на устойчивость комплексов. Были выявлены наиболее эффективные лиганды для связывания лютеция.

Таблица 1 — Константы устойчивости комплексов BA3A, BA2PicA, BA2PicA и BA3Pic с Lu³⁺ (T = 25,0 °C; I = 0,10 M KNO₃)

	lgK			
Катион	 BA3A	 BA2PicA	 BA1Pic2A	 BA3Pic
Lu ³⁺	11,52	10,91	9,52	7,87

Установлено, что все лиганды образуют комплексы состава 1:1 с катионом Lu³⁺. Также во всех случаях были обнаружены протонированные и гидроксокомплексы. Показано, что устойчивость комплексов возрастает при замене пиколиновых групп в структуре лигандов на ацетатные.

Список литературы

- [1] Егорова Б.В., Федорова О.А., Калмыков С.Н. Катионные радионуклиды и лиганды для целевых терапевтических радиофармацевтических препаратов // Успехи химии. 2019. Т. 88 № 9. С. 901
- [2] Couturier O.F. *et al.* Lutetium-177 in Nuclear Medicine // *Med. Nucl. Fonctionnelle Metab.* 2023. Vol. 47. No. 6. pp. 309–315.

Подпись докладчика:

/Е.А. Литвиненко/

Подпись руководителя:

/м.н.с. А.В. Пашанова/

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ 1,1'-ФЕРРОЦЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ЛОГИНОВ Евгений Дмитриевич

Университет науки и технологий МИСИС, 1 курс магистратуры

Лаборатория механизмов реакций (номер 110)

В настоящее время металлоорганические каркасы (МОК) и металл-углеродные наноконкомпозиты (МУНК) активно исследуются в качестве перспективных материалов для электрохимических конденсаторов. Их преимущества включают высокую удельную емкость, быстрый перенос заряда и стабильность при циклировании. Особый интерес представляет модификация МОК ферроценом, что может значительно улучшить электрохимические характеристики суперконденсаторов.

1,1'-Ферроцендикарбоновая кислота была получена при взаимодействии диацетилферроцена с хлором в щелочной среде. Далее нами был разработан гидротермальный способ синтеза МОК, содержащих такие металлы, как никель, кобальт и марганец (схема 1).

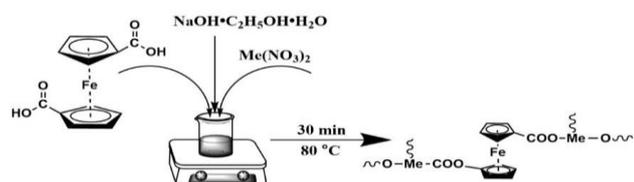


Схема 1. Синтез металлоорганических каркасов

Термогравиметрический анализ позволил определить оптимальные температуры пиролиза (400 и 700 °С) для синтеза МУНК на основе МОК. При 400 °С формировались наночастицы (5–13 нм) на основе магнетита и нестехиометрических шпинелей, тогда как при 700 °С образовались более крупные частицы (13–28 нм). Для Ni- и Co-содержащих композитов основными фазами стали графитизированный углерод и твердые растворы Fe-Ni/Fe-Co, тогда как Mn-содержащий образец содержал MnO₂, Fe₃C и фазу FeO_{0,099}MnO_{0,901}. Электрохимические исследования в двухэлектродной сборке выявили, что образцы, полученный при 400 °С, обладали низкой удельной емкостью (15–23 Ф/г), в то время как пиролиз при 700 °С привел к значительному росту емкости (до 321 Ф/г для Mn-композита) и рабочих токов (рис. 1)

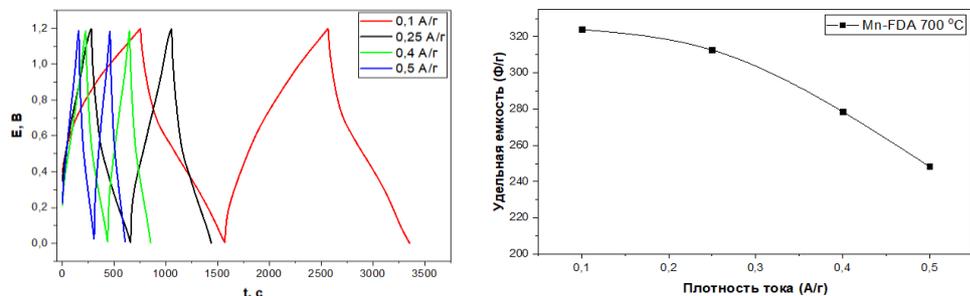


Рисунок 1 – Кривые ГЗР для Mn-содержащего композита при разных плотностях тока и зависимость удельной емкости от плотностей тока

Подпись докладчика:

/Е.Д. Логинов/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н, с.н.с А.А. Сименел/

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ PET-ХЕМОСЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТОКСИ-1,8-НАТФАЛИМИДА, СОДЕРЖАЩИЕ ОТКРЫТОЦЕПНЫЕ ИОНОФОРНЫЕ ГРУППЫ

ПЕРЕВОЗЧИКОВ Вячеслав Алексеевич

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
магистратура 2 курс

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (№107)

Одной из актуальных задач химии является создание и совершенствование методов распознавания и обнаружения ионов металлов в окружающей среде и биологических объектах. В последние годы большой прогресс в данной области был достигнут благодаря разработке оптических хемосенсоров, которые представляют собой молекулярные устройства, состоящие из фотоактивного фрагмента, ответственного за возникновение спектрального отклика, и рецепторной группы, способной селективно связываться с субстратом. В настоящей работе в качестве фотоактивного компонента был выбран нафталимидный хромофор, поскольку его производные обладают высокой флоростабильностью и интенсивной флуоресценцией в видимой области. В роли рецептора выступали открытоцепные ионофорные группы, которые, согласно литературным данным, способны связывать катионы меди и кальция.

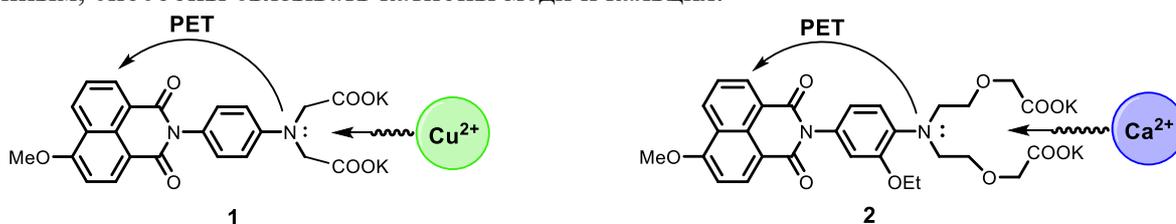


Рис. 1. Структуры оптических хемосенсоров **1** и **2**.

В отсутствие катионов металлов сенсоры **1** и **2**, разработанные в нашей лаборатории, демонстрируют низкий уровень флуоресценции, что обусловлено протеканием фотоиндуцированного переноса электрона (PET, *англ.* Photoinduced Electron Transfer) с *N*-арильного фрагмента на нафталимидный хромофор. Добавление ионов меди к соединению **1** в ацетонитриле и кальция к водному раствору соединения **2** приводит к увеличению интенсивности полосы испускания за счет ингибирования PET-процесса. Было обнаружено, что связывание ионов Cu^{2+} приводит к образованию двух комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$ ($K = 1.0 \cdot 10^{12} \pm 0.3 \cdot 10^{12} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$) и CuL ($K = 7.9 \cdot 10^6 \pm 2.6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), а при связывании ионов Ca^{2+} образуется исключительно комплекс состава 1 : 1 – CaL ($K = 2.51 \cdot 10^3 \pm 0.06 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), где L^{2-} – дианион красителей **1** и **2**. Важно отметить, что комплекс CuL подобно свободному лиганду **1** (L^{2-}) обладает слабой флуоресценцией ($\phi^{\text{фл}} = 0.0058$), в то время как $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$ – относительно интенсивной ($\phi^{\text{фл}} = 0.12$). Наблюдаемые спектральные эффекты были интерпретированы с использованием данных квантово-химических расчетов [1]. Таким образом, соединения **1** и **2** проявляют свойства флуоресцентного PET-сенсора по отношению к Cu^{2+} и Ca^{2+} соответственно, а оптический сигнал соединения **2** в водном растворе позволяет проводить количественное определение ионов Ca^{2+} с концентрацией до 5.5 мкмоль/л.

Список литературы

- [1] Панченко П.А., Полякова А.С., Перевозчиков В.А., Федорова О.А.. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, 74(6), 1753-1760.

Подпись докладчика:

/В.А. Перевозчиков/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н., доцент П.А. Панченко/

КОНЬЮГАТЫ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY И ХЛОРИНА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

ПОЛОЗОВ Евгений Станиславович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

1 курс магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем №107

Для повышения эффективности фотодинамической терапии (ФДТ) используют подход в создании бисфункциональных препаратов – тераностиков, которые способны выполнять в организме независимые друг от друга функции терапии и диагностики. На рис. 1 представлена схема тераностиков, представляющих собой конъюгаты фотосенсибилизатора и флуорофора (рис.1). Избирательное возбуждение каждого из компонентов конъюгата должно обеспечивать разделение этапов диагностики и терапии.



Рис.1. Принципиальная схема тераностиков

В качестве флуорофорного компонента конъюгатов в работе были использованы производные BODIPY – пиррометен 567 (P567), а в качестве терапевтического агента – фотосенсибилизатор второго поколения на основе производного хлорина e_6 (ChlPd) (рис. 2). Ранее в лаборатории было показано, что в молекуле конъюгата при фотовозбуждении флуорофора может протекать процесс переноса энергии, ухудшающий флуоресцентные характеристики системы [1]. Для решения проблемы было предложено использовать в качестве спейсера фрагмент, содержащий дисульфидную связь, которая подвергается расщеплению внутри клеток под действием фермента глутатиона, обеспечивая разделение хромофоров в пространстве.

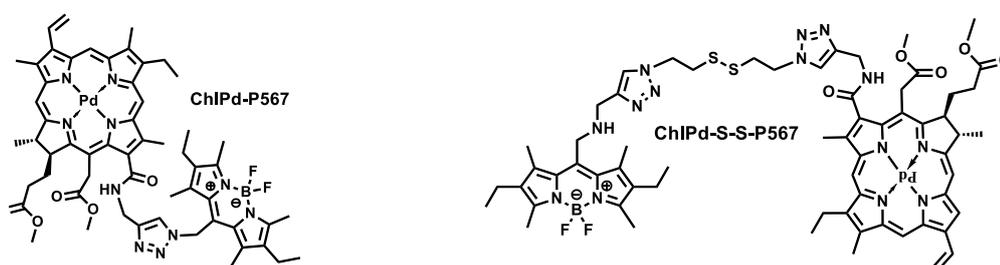


Рис.2. Конъюгаты BODIPY и хлорина

В ходе работы были получены конъюгаты **ChlPd-P567** и **ChlPd-S-S-P567** (рис.2). Флуоресцентные свойства и фотодинамическая активность конъюгатов были исследованы в растворе. Показано, что введение флуорофора BODIPY не ухудшает высокоэффективную фотосенсибилизирующую способность ChlPd. В конъюгате **ChlPd-P567** проявляется остаточная флуоресценция. Показано, что **ChlPd-S-S-P567** подвергается расщеплению под действием фермента глутатиона и демонстрирует высокую фотодинамическую эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panchenko P.A., Zakharko M.A., et al., *J.Photochem. Photobiol. A*, **2020**, 390, 112338.

Подпись докладчика:

Подпись руководителей:

/Е.С.Полозов/

/к.х.н. М.А.Павлова/

/д.х.н. П.А.Панченко/

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА, СОДЕРЖАЩИХ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫЙ ЛИГАНД

САБАНИН Андрей Русланович

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, курс 2
Лаборатория Гидридов металлов (№119)

В настоящее время резко возрос интерес к комплексам марганца, которые являются эффективными катализаторами реакций с переносом ионов водорода, таких как гидрирование и гидросилилирование [1]. Марганец является привлекательным металлом ввиду его широкой распространенности и, как следствие, низкой стоимости, а также низкой токсичности. В последнее время комплексы марганца все больше используют в электрокаталитических исследованиях, поскольку марганец имеет широкий ряд степеней окисления [2].

Комплексы марганца с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановым лигандом заслуживают особого внимания благодаря наличию в лиганде двух атомов азота, которые не только могут способствовать меж- и внутримолекулярному переносу протона, но и стабилизируют связывание с H_2 или CO лигандами, понижая барьер гетеролитического расщепления H_2 [3].

Поэтому целью работы являлось получение нейтральных трикарбонильных комплексов марганца $Mn(CO)_3(P_2^{Ph}N_2^R)X$ ($R = pTol, CH_2pTol, X = Br, MeCN$), содержащих 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановый лиганд, а также катионных комплексов $Mn(CO)_3(P_2^{Ph}N_2^R)BAr^F_4$ на их основе (Схема 1). Изучена возможность протонирования нейтральных комплексов кислотами Брэнстеда (CF_3COOH, CF_3SO_3H). Все соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

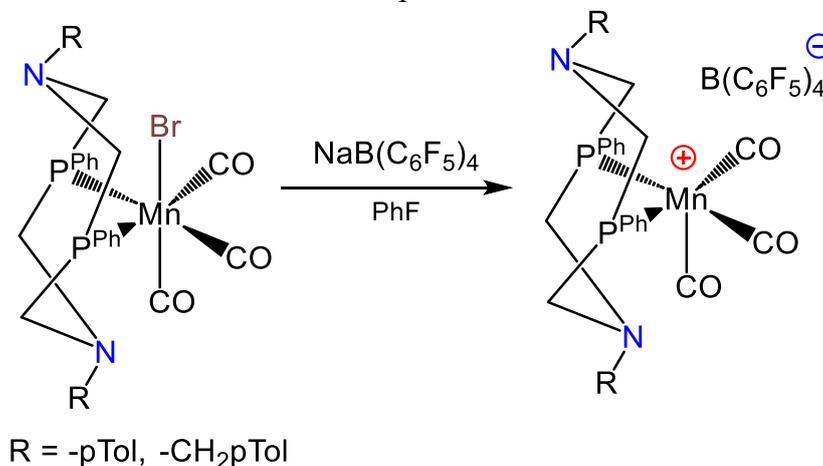


Схема 1

Список литературы

- [1] Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Buhaibeh R., Canac Y., Sortais J.-B., Valyaev D.A.. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 458, 214421.
- [2] Hulley E.B., Kumar N., Rauegi S., Bullock R.M.. *ACS Catal.*, **2015**, 5, 6838-6847.
- [3] Hulley E.B., Helm M.L., Bullock R.M.. *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 4729-4741.

Подпись докладчика:

/А.Р.Сабанин/

Подпись руководителя:

/к.х.н. Е.М.Титова/

ПОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ПИРАНОИЗОКУМАРИНОВ ИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

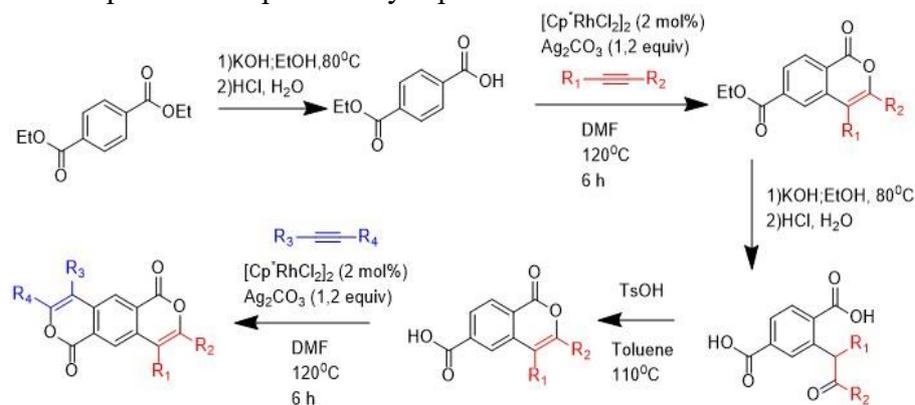
СЕМЕНИХИН Алексей Викторович

Российский технологический университет—МИРЭА, 3 курс бакалавриата
Лаборатория π -комплексов переходных металлов №102 ИНЭОС РАН

Изокумарины представляют собой распространённый класс гетероциклических соединений, многие из которых встречаются в природе [1]. Некоторые замещённые и полициклические представители этого класса соединений имеют применение в качестве светоизлучающих материалов и в OLED- устройствах [2].

На данный момент основным методом получения изокумаринов является C-H активация/аннелирование ароматических кислот с алкинами, катализируемая соединениями переходных металлов [3]. Использование в данной реакции терефталевой кислоты приводит к образованию пираноизокумаринов в результате внедрения двух молекул алкина. К сожалению, такой подход позволяет получать только симметричные производные.

Целью данной работы был синтез несимметричных пираноизокумаринов. Для достижения данной цели нами был разработан эффективный постадийный подход селективного синтеза несимметрично замещённых пираноизокумаринов, основанный на двухстадийной C-H активации терефталевой кислоты двумя различными алкинами. На первой стадии был получен моноалкиловый эфир терефталевой кислоты, аннелирование которого с первым алкином приводит к образованию изокумарина со сложноэфирной группой в положении 6. Дальнейшее снятие защитной группы и повторное аннелирование с другим алкином приводит к образованию ожидаемого несимметричного пираноизокумариона.



$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Alk, Ar}$

Рис.1 Схема синтеза несимметричных пираноизокумаринов из терефталевой кислоты

Список литературы

- [1] Cui, W.-S., Tian, J., Ma, Z.-J., Guo, Y.-Q., Wang, J.-H., & Li, X. *Natural Product Research*, **2003**, 17(6), 427–429.
- [2] M. Tasiar, D. Kim, S. Singha, M. Krzeszewski, K. H. Ahn, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1421–1446.
- [3] M. Shimizu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74(9), 3478–3483.

Подпись докладчика:

/А.В. Семенихин/

Подпись руководителя(ей):

/м.н.с. М.А. Арсенов/

Изучение комплексообразования с ДНК катионных комплексов ферроцена

СИПИЕВА Анастасия Сергеевна

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», 4 курс
Лаборатория механизмов реакций (№ 110)

Производные ферроцена находят применение в самых разнообразных областях, от использования в качестве компонентов ракетных топлив до лигандов в катализе [1]. Кроме того, соединения ферроцена проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе и противоопухолевой [2]. Предполагается, что основной мишенью производных ферроцена в нейтральной форме является молекула ДНК. С другой стороны, при использовании окисленных форм ферроцена, основным механизмом биологического действия является генерация «активных форм кислорода» [3].

Нами был синтезирован с высоким выходом ряд ферроценилметильных производных, при взаимодействии ферроценилметанола и различных гетероциклов, в водно-органической системе при кислотном катализе. Полученные ферроценилалкилазолы были окислены бензохиноном до солей феррициния.

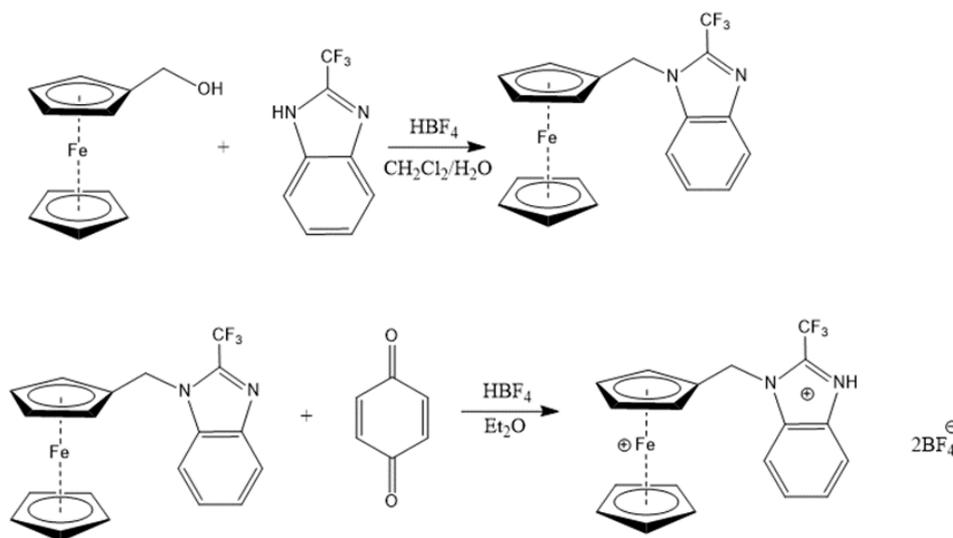


Рис.1. Синтез гетероциклических производных ферроцена в нейтральной и окисленной форме

Комплексообразование с ДНК производных ферроцена в нейтральной и окисленной форме было изучено электрохимическими (ЦВА) и спектральными методами (УФ- и КД-спектроскопия)

Список литературы

- [1] Togni A. Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science // John Wiley & Sons. **2008**.
- [2] Tomar V., Gautam S., Sharma P.K. Anticancer potential of ferrocene-containing derivatives: Current and future prospective // *J. Mol. Struct.*, **2024**, 139589.
- [3] Favaron C., Basu U., Bortolamiol E., Scattolin T., Rizzolio F., Visentin F. Effects of ferrocene and ferrocenium on MCF-7 breast cancer cells and interconnection with regulated cell death pathways // *Molecules*, **2023**, 28 (18), 6469.

Подпись докладчика:

/А.С. Сипиева/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. А.А. Сименел/

Гибридные литий-проводящие полиамид-метакрилатные блок-сополимеры для твёрдых электролитов литиевых аккумуляторов

СМОЛИНА Елизавета Андреевна

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
2 курс магистратуры

Лаборатория высокомолекулярных соединений (№ 316)

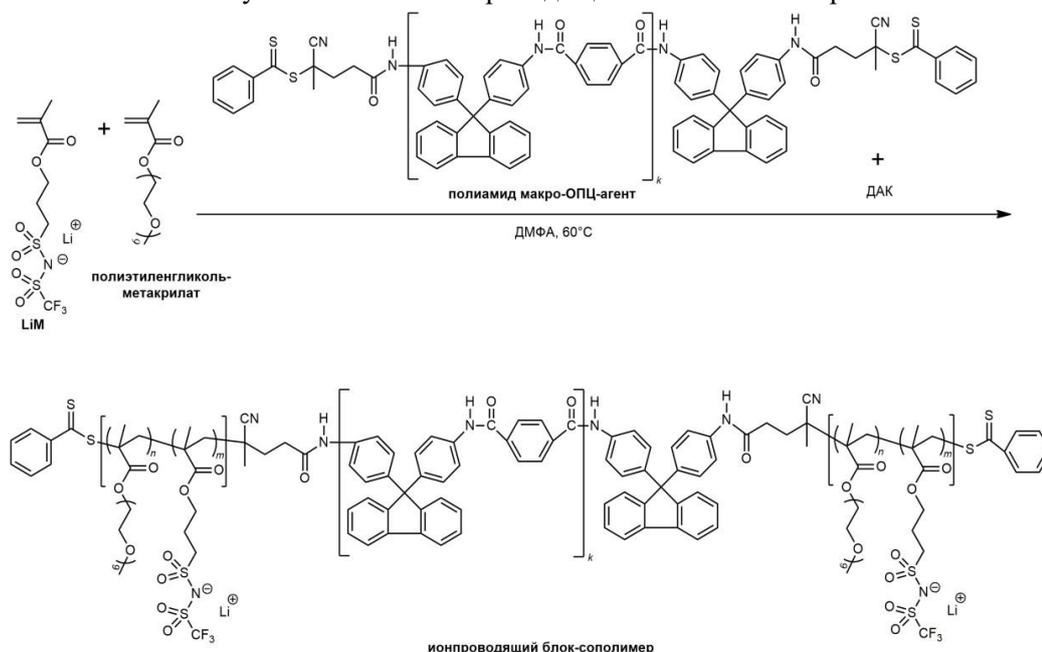
Полиамид синтезирован в среде N-бутил-2-пирролидона поликонденсацией анилинфлуорена и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

С целью получения «гибридного» поликонденсационно-полимеризационного блок-сополимера проведена модификация дитиобензоата 4-цианопентановой кислоты – широко используемый в ОЩ-полимеризации метакрилатных мономеров агент передачи цепи. Для этого по окончании синтеза ПА в реакционную массу добавлен избыток анилинфлуорена, а затем концевые аминогруппы взаимодействуют с карбоксильной группой дитиобензоата 4-цианопентановой кислоты.

В исследованиях показана перспективность ионпроводящих статистических сополимеров полиэтиленгликольметакрилата ($M_n = 500$) с 1-[3-(метакрилокси)пропилсульфонил]-(трифторметан-сульфонил)-имидом лития (LiM) и найдено их оптимальное мольное соотношение – 5:1, соответственно [1,2].

В данной работе предлагается новый подход, заключающийся в синтезе литий-содержащих А-Б-А блок-сополимеров с прочным полиамидным блоком в центре и боковыми ионпроводящими блоками в виде полиметакрилатных статистических сополимеров, формируемых методом ОЩ-полимеризации (рис. 1).

Рисунок 1. Синтез Li-проводящего блок-сополимера.



Известно [3-5], что микрофазное расслоение может приводить к повышению ионной проводимости блок-сополимеров за счет образования доменов, в которых концентрируются носители заряда. Предположительно, жесткоцепной ароматический полиамид с высокой термостойкостью будет плохо совместим с вязкотекучим при комнатной температуре статистическим сополимером LiM и полиэтиленгликольметакрилата, что позволит легко достичь микрофазного расслоения. Прочный полиамидный блок будет выполнять армирующую функцию, тогда как области, в которых сконцентрируются сегменты ионного блока, будут находиться в высокопроводящем вязкотекучем состоянии. Это позволит сочетать в сополимере ионную проводимость с возможностью формирования прочных мембран для технологичных твёрдых полимерных электролитов литиевых аккумуляторов.

Список литературы

- [1] E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, A. S. Shaplov, I. A. Malyshkina, D. R. Streltsov, and A. V. Bakirov, *Polymer Science, Series A*, **2023**, №1, 36.
- [2] E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, D. N. Sylko, and A. S. Shaplov, *ИИЭОС OPEN*, **2024**, №1, 1.
- [3] Ye Y., Sharick S., Davis E.M., Winey K.L., Elabd Y.A., *ACS Macro Lett*, **2013**, 2, 575.
- [4] Nykaza J.R., Savage A.M., Pan Q., Wang S., Beyer F.L., Tang M.H., Li C.Y., Elabd Y.A., *Polymer*, **2016**, 101, 311.
- [5] Meek K.M., Elabd Y.A., *Macromol. Rapid Commun*, **2016**, 37, 1200.

Подпись докладчика:

/Е.А. Смолина/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Д.О. Понкратов/

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМИДО- И ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

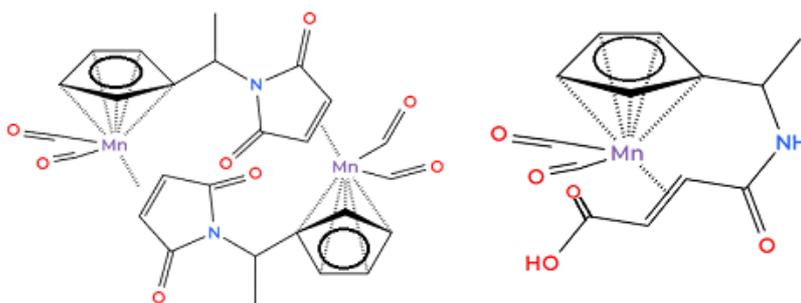
СТАРИКОВ Денис Витальевич

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 3 курс

Лаборатория механизмов реакций №110

Синтез органических электро- и фотоактивных материалов, необходимых для разработки и создания современных мультипараметрических умных материалов органической электроники, является актуальной задачей. Жесткие ковалентные органические материалы с делокализованными π -сопряженными системами демонстрируют высокую степень переноса заряда, что важно для создания нелинейных оптических материалов. Как шаблон был использован малеимид, его производные представляют значительный интерес в современной фотохимии благодаря уникальным фотофизическим и фотохимическим характеристикам, обусловленным их электрон-дефицитной структурой [1]. Наличие сопряженной системы, включающей двойную связь $C=C$ и две карбонильные группы, создает предпосылки для эффективного поглощения в УФ-области спектра с последующими фотохимическими превращениями. Известно, что цимантрен является уникальным стабильным и легко модифицируемым полусэндвичевым соединением, способным вступать в реакции лигандного обмена и образовывать координационные комплексы с различными донорными лигандами. При этом фотолиз производных цимантрена протекает через образование 16-электронного марганца, способного к быстрому присоединению различных n - и π -донорных лигандов [2].

С целью изучения влияния на протекания фотохимических превращений двух фотоактивных групп друг на друга получен ряд цимантерилалкилмалеимидов и цимантерилалкиламинов малеиновой кислоты. Мониторинг фотолитиза в изопропанолу методами ИК, УФ и ЦВА показал, что в обоих случаях протекает через образование дикарбонильных комплексов с растворителем, которые в термической реакции изомеризуются в олефиновые комплексы. Структура образующихся комплексов, где Mn координирован по двойной связи, зависит от жесткости бокового заместителя.



Список литературы

- [1] Photoinduced Transformations with Diverse Maleimide Scaffolds by Jayachandran Parthiban, Dipti Garg, Jayaraman Sivaguru, *Molecules* **2024**, 29(20), 4895,1-2.
- [2] Optical and electrochemical properties of photosensitive pyromellitic diimide derivative of cymantrene by Elena S. Kelbysheva, Mariam G. Ezernitskaya, Rinat R. Aysin, Tatyana V. Strelkova, Alexey N. Rodionova and Lyudmila N. Telegina, *Molecules* **2023**, 28(20), 7098.

Подпись докладчика:

Д.В. Стариков

Подпись руководителя(ей):

к.х.н. Л.Н. Телегина

Исследование строения H_xMoS_2 квантово-химическими методами

ТАРАНЧЕНКО Евгений Олегович

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 4 курс
Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС (201)

Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных слоистых материалов. Перенос отрицательного заряда на монослои MoS_2 приводит к структурному переходу из стабильной полупроводниковой 2H-модификации в метастабильную 1T-модификацию с металлической проводимостью. 1T- MoS_2 и соединения на его основе привлекают интерес исследователей в качестве потенциальных материалов для энергетики, фото- и оптоэлектроники, катализа и медицины.

Одним из наиболее широко применяемых методов получения слоистых соединений на основе 1T- MoS_2 является метод монослоевого диспергирования, позволяющий осуществить сборку соединений в мягких условиях, используя $LiMoS_2$ в качестве прекурсора дисперсии. Было замечено, что при кислотной обработке водных дисперсий $LiMoS_2$ в отсутствие гостевых молекул происходит осаждение наночастиц, при этом слои в них сохраняют отрицательный заряд. Предположительный состав данного соединения отвечает формуле H_xMoS_2 [1]. Определение структуры и состава данного соединения большинством физико-химических методов крайне затруднено вследствие сильной разупорядоченности структуры.

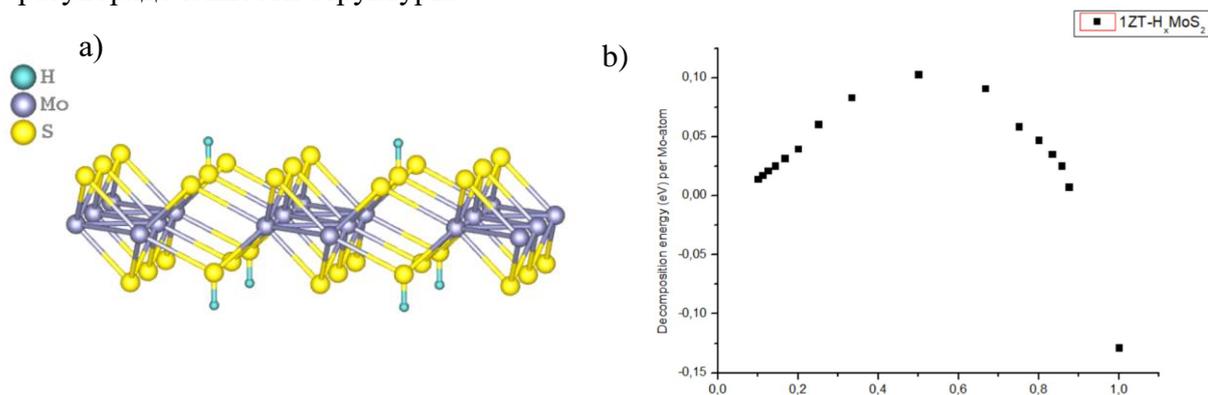


Рисунок 1 – а) Наиболее оптимальный мотив распределения протонов в структуре H_xMoS_2 ; б) Зависимость энергии образования 1ZT- H_xMoS_2 от содержания водорода (x).

В данной работе с помощью квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT) с периодическими граничными условиями были рассмотрены модели состава H_xMoS_2 ($x < 1$) с различными структурными мотивами распределения атомов водорода на поверхности дисульфида и определён наиболее оптимальный. Была получена теоретическая зависимость энергетической стабильности структуры от содержания водорода (x), полученные результаты были соотнесены с экспериментальными данными. Отдельно были рассмотрены слоистые системы с интеркалированными малыми катионами аммония и его производных и сделана оценка энергий связывания молекул со слоями MoS_2 .

Список литературы

- [1] Голубь А.С., Рупасов Д.П., Лененко Н.Д., Новиков Ю.Н. *Журнал неорганической химии*, **2010**, 55 (8), 1239–1245.

Подпись докладчика:

/Е.О. Таранченко/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. А.С. Головешкин/

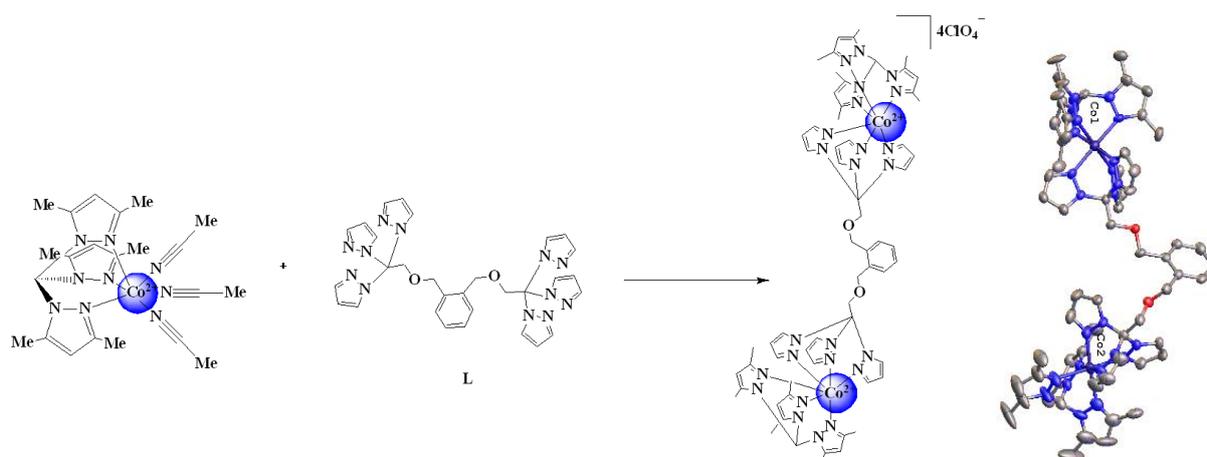
СИНТЕЗ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА(II) И ДИ(ТРИС(ПИРАЗОЛИЛ)МЕТАНА)

ТОРОПОВ Павел Андреевич

МГУ им. Ломоносова, 5 курс специалитета

Группа исследования молекулярных материалов (210)

Современные исследования в области молекулярного магнетизма направлены на поиск и разработку новых соединений с управляемыми магнитными свойствами, среди которых особый интерес представляют комплексы переходных металлов. Такие соединения демонстрируют поведение одноионных магнитов (SIM) и имеют перспективны для применения в спинтронике, квантовых вычислениях и создании молекулярных запоминающих устройств [1,2]. При этом важную роль играет влияние кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и геометрии комплекса на процессы магнитной релаксации. Среди различных классов соединений особый интерес вызывают кобальтовые комплексы с трис-пиразолил-метановыми (TRM) лигандами, обладающие высокой структурной гибкостью, и выраженной магнитной анизотропии благодаря антипризматичной геометрии. Однако, на данный момент, биядерные комплексы кобальта(II) на основе TRM практически не изучены, так как отсутствуют синтетические подходы к их селективному получению. В данной работе предложен новый метод синтеза биядерных комплексов с TRM-лигандами, в структуре которых присутствуют два трис(пиразолил)метановых фрагмента.



Метод синтеза биядерных комплексов с TRM-лигандами

Для синтеза биядерных комплексов в качестве исходного соединения был выбран трис(пиразолил)метановый комплекс кобальта(II) с соотношением металл/лиганд 1:1, что предотвращает образование координационного полимера. Получение таких комплексов возможно благодаря стерической защите метильными группами, обеспечивающей высокие выходы.

Полученный биядерный комплекс кобальта(II) был тщательно охарактеризован с использованием элементного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, магнитометрии и ЭПР-спектроскопии.

Список литературы

- [1] Senthil Kumar K., Ruben M. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 176–205.
- [2] Hayami S., Holmes S.M., Halcrow M.A. *J. Mater. Chem.*, **2015**, 3 (30), 7775–7778.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/П.А.Торопов/
/н.с., к.х.н. И.А. Никовский/

Современные катализаторы синтеза циклических карбонатов: дизайн лигандов и перспективы применения

ТУГУШЕВ Михаил Дмитриевич
НИУ ВШЭ, 3 курс бакалавриата

Группа исследования молекулярных материалов (210)

В последние десятилетия высокие выбросы CO₂ привели к увеличению его концентрации в атмосфере на 43%, создавая серьезные экологические проблемы. Однако с химической точки зрения углекислый газ представляет собой ценный и доступный C1-синтон для синтеза важных органических соединений. Основным препятствием является высокая термодинамическая стабильность CO₂, требующая разработки высокоэффективных каталитических систем. Особый интерес представляет реакция циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам (схема 1), позволяющая получать циклические карбонаты - востребованные продукты в производстве полимеров, электролитов для литиевых батарей и других промышленных применений. [1]

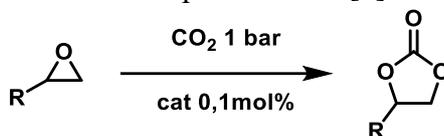


Схема 1. Общая схема получения карбонатов

Существующие промышленные катализаторы на основе цинка и дикарбоновых кислот, имеют ряд ограничений: жесткие условия проведения реакции (высокая температура и давления CO₂ более 10 бар), ограниченную субстратную специфичность и конверсию на уровне 70-90%. [2] В данной работе предложен новый подход к решению этой проблемы с использованием каталитических систем на основе ZnI₂ в сочетании с тридентатными пиридинсодержащими лигандами. Ключевым преимуществом разработанных катализаторов является проявление синергетического эффекта, при котором происходит одновременная координация CO₂ на азотсодержащем лиганде и активация эпоксида кислотным центром Льюиса (Zn²⁺), что позволило существенно снизить энергетические затраты процесса, проводя реакцию при 100°C и давлении CO₂ 1 бар с загрузкой катализатора 0.1 мол. %.

Результаты проведенного исследования включают разработку и синтез катализаторов. Их каталитическая активность была изучена в реакциях с производными оксиранов при различных условиях, включая температуру 100 °C, время реакции 12 часов, давление 1 бар и загрузку катализатора 0,1 мол. % (Схема 2). Полученные комплексы были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также методом РСА.

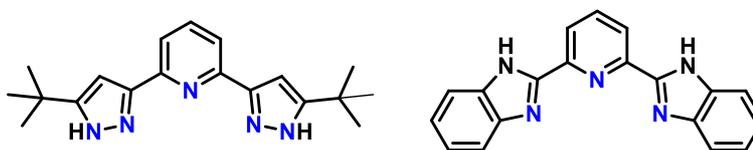


Схема 2. Структурная формула лигандов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00165).

Список литературы

- [1] F. Della Monica, C. Capacchione. Recent Advancements in Metal-catalysts Design for CO₂/Epoxide Reactions//Asian J. Org. Chem. 2022. Vol. 11.
- [2] Bingyang W, et al., Multifunctional Zn-N4 Catalysts for the Coupling of CO₂ with Epoxides into Cyclic Carbonates//ACS Cat. 2023. Vol. 13, P. 10386-10393.

Подпись докладчика:

/М.Д. Тугушев/

Подпись руководителя:

/н.с., к.х.н. И.А. Никовский/

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

ТЮПАКОВА Дария Евгеньевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 2 курс
магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (№107)

Производные 1,8-нафталимида являются эффективными люминофорами. Благодаря высокой фотостабильности, большим значениям Стоксова сдвига и высокой чувствительности оптических свойств к природе вводимых заместителей широко востребованы для применения в области флуоресцентной визуализации [1]. Данное исследование направлено на получение и изучение оптических свойств двух новых производных 1,8-нафталимида **NI1** и **NI2** (рис.1).

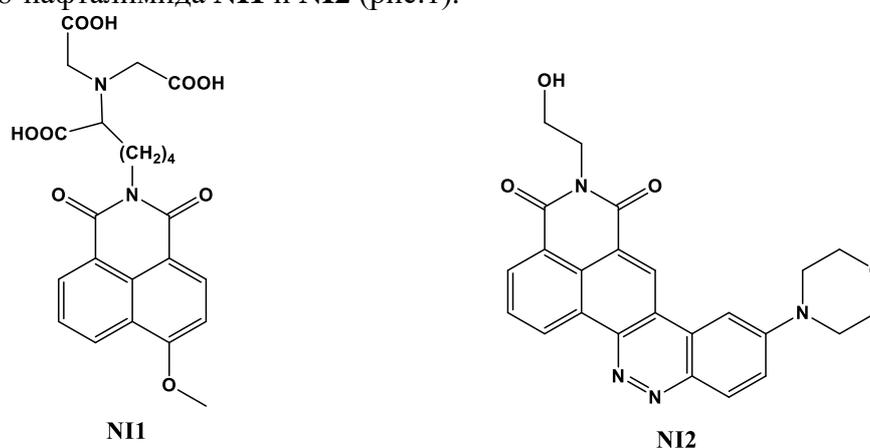


Рис. 1. Структуры соединений **NI1** и **NI2**.

Соединение **NI1** содержит в своем составе фрагмент нитрилотриуксусной кислоты – известного эффективного комплексона для катиона никеля [2] и может найти применение в качестве флуоресцентной метки для гистидин-меченных белков. Нами было показано, что никелевый комплекс соединения **NI1** способен хелатироваться с фрагментами гистидина, при этом флуоресценция нафталимидного остатка позволяет распознать гистидин-меченный белок на хроматограмме при его выделении и очистке [3].

Хромофорная система 1,8-нафталимида в составе соединения **NI2** расширена за счет аннелированного циннолинового фрагмента. Кроме того, **NI2** содержит электронодонорный морфолиновый заместитель для эффективного переноса заряда при фотовозбуждении. В данной работе описан синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств красителя **NI2**, а также рассмотрена возможность применения **NI2** в качестве флуоресцентного маркера в составе конъюгатов для фотодинамической терапии.

Список литературы

- [1] Nie W., Hu L. // *ChemistrySelect*, **2024**, 9(3), e202303779
 - [2] Lata S., Reichel A., Brock R. et. al // *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10205-10215.
 - [3] Pavlova M.A., Vlaskina A.V., Tyupakova D.E, et al. // *Mendeleev Commun.*, **2025**, в печати
- Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 24-73-00359.

Подпись докладчика:

/Д.Е. Тюпакова/

Подпись руководителя:

/к.х.н. М.А. Павлова/

КОМПОЗИТНЫЕ КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАПОЛНЕННЫЕ ЧАСТИЦАМИ КРЕМНЕЗЕМА, СФОРМИРОВАННЫМИ НЕПОСРЕДСТВЕННО В МАТРИЦЕ НОСИТЕЛЯ

ФОКИНА Мария Андреевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», 1 курс магистратуры

Лаборатория криохимии (био)полимеров № 322 ИНЭОС РАН

Криогели – это макропористые нековалентные гели, образующиеся при замораживании, выдерживании в замороженном состоянии и оттаивании растворов гелеобразующего полимера. Интерес для широкого круга исследователей представляют композитные криогели поливинилового спирта (КГ ПВС), среди которых особую нишу занимают КГ ПВС, содержащие частицы кремнезема, вследствие широкого спектра применения.

Водный раствор ПВС + Na_2SiO_3

Криотропное гелеобразование

Комплексный КГ ПВС

Кислотная обработка КГ ПВС, наполненного Na_2SiO_3 , водным раствором H_2SO_4

Отмывка криогеля $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ от побочных продуктов золь-гель реакций и кислоты до $\text{pH}=4-5$

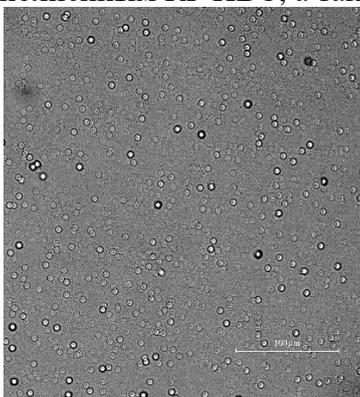
Композитный КГ ПВС

Целью данного исследования являлось получение композитного КГ ПВС, наполненного частицами кремнезема, образованными *in situ* в матрице заранее сформированного криогеля. Образование частиц наполнителя происходило в результате золь-гель превращения «жидкого стекла» (Na_2SiO_3). Для трансформации Na_2SiO_3 использовали растворы серной кислоты с $\text{pH}=0.7-1.4$. За счет варьирования концентрации раствора Na_2SiO_3 в интервале от 1 до 6 моль/л достигали разной степени наполненности КГ ПВС частицами кремнезема.

Предлагаемый метод наполнения КГ ПВС кремнеземными частицами позволяет достичь равномерного распределения частиц наполнителя и избежать их агломерации в объеме геля.

Оценены прочностные характеристики, теплостойкость, сорбционная емкость и изучена

морфология тонких срезов композитных КГ ПВС. Выявлено, что такие криогели обладают значительно более высокой жесткостью и температурой плавления по сравнению с ненаполненным КГ ПВС, а также обладают лучшей сорбционной способностью.



Образованные частицы кремнезема имеют сферическую форму и достаточно узкое распределение частиц по размерам, средний диаметр частиц составляет 6 мкм. Их присутствие в КГ ПВС позволило повысить модуль упругости гелей в 3 раза, а теплостойкость – на 4 градуса по сравнению с ненаполненным КГ ПВС. Таких результатов не удается получить у криогелей, образующихся из раствора ПВС с введенными готовыми частицами силикагеля.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/М.А. Фокина/
/д.х.н., проф. В.И. Лозинский/

ТВЁРДЫЕ ФОРМЫ МЕЗИЛАТА ПАЗУФЛОКСАЦИНА

ЦЕЛУКОВСКАЯ Екатерина Дмитриевна

*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 4 курс
Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН (201)*

Пазуфлоксацин – это антибиотик фторхинолонового ряда, синтезированный компанией Toyama Chemical Co. Ltd (Япония) в 2000-х годах[1]. Несмотря на то, что мезилат пазуфлоксацина используется для внутривенной терапии ряда инфекций[2,3], до сих пор не было информации о его твердых формах, которая необходима фармацевтической промышленности для идентификации фазы и контроля чистоты, а также для изменения физико-химических свойств. Путем перекристаллизации мезилата пазуфлоксацина из различных растворов были получены монокристаллы твердой формы, не содержащей растворителей, два гидрата и сольват пероксида водорода. Молекулярная и кристаллическая структуры этих соединений были получены методом монокристаллической рентгеновской дифракции, а также изучены их спектры TGA/DSC и FT-IR. Многотемпературная порошковая рентгеновская дифракция обоих гидратов мезилата пазуфлоксацина показала образование новых фаз в ходе двухступенчатой дегидратации. Согласно данным ТГА, при нагревании гидратов постадийно образуются моногидрат и безводный мезилат пазуфлоксацина, однако кристаллические структуры последних не только различны между собой, но и отличаются от кристаллической структуры безводного пазуфлоксацина мезилата, полученного перекристаллизацией. Катион в твердых формах имеет две различные конформации; оба они характеризуются внутримолекулярной связью O–H...O и наличием группы NH₃⁺, участвующей в межмолекулярной H-связи.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН.

Список литературы

- [1] Higa F., Akamine M., Haranaga S., Tohyama M., Shinzato T., Tateyama M., Koide M., Saito A. & Fujita J., *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **2005**, 56, 1053–1057.
- [2] Fukuoka Y., Ikeda Y., Yamashiro Y., Takahata M., Todo Y. & H. Narita, *Antimicrob Agents Chemother*, **1991**, 37 (3), 384-392.
- [3] Muratani, T., Inoue, M. & Mitsuhashi, S, *Antimicrob Agents Chemother*, **1992**, 36 (10), 2293-2303.

Подпись докладчика:

/Е. Д. Целуковская/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. А. В. Вологжанина/

ФОТОТЕРМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА

ШЕВЕРДИНА Кристина Максимовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория рентгеноструктурных исследований (201)

Дисульфид молибдена – один из наиболее известных 2D материалов, его уникальные физико-химические свойства востребованы в катализе, нанoeлектронике, медицине, трибологии. Кристаллическая решетка MoS₂ образована слоями S-Mo-S трехатомной толщины, связанными между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. 2D строение характерно и для гидроксида кобальта (II), его решетка состоит из слоев HO-Co-OH. Это делает возможным получение гетерослоистых наноматериалов с чередующимися сульфидными и гидроксидными монослоями. Такие материалы представляют потенциальный интерес для фототермической (ФТ) и фотодинамической терапии и водоочистки, поскольку они, как можно ожидать, будут способны разрушать патогены и загрязнители в результате ФТ нагрева в NIR диапазоне и генерирования активных форм кислорода в присутствии H₂O₂. Большое значение для применения подобных материалов имеет регулирование в них полиморфного состава MoS₂, от которого зависят ФТ свойства. Так, ранее было показано, что термодинамически устойчивый 2H-полиморф MoS₂ проявляет меньшую ФТ активность в области NIR, чем метастабильный полиморф 1T.

В представленной работе, с использованием метода самосборки в водной среде, получена серия композитных структур Co(OH)_{2-x}(H₂O)_x-MoS₂ с разным содержанием гетерослоистой фазы и нанодисперсного MoS₂. Исследование строения соединений методами PXRD, XPS, UV-Vis-NIR спектроскопии показало, что они содержат монослой ионов Co²⁺, находящихся в кислородном окружении, а также сульфидные слои, состоящие из 1T и 2H-полиморфов MoS₂, содержание которых можно регулировать, меняя условия получения. На основании полученных данных предложена структурная модель композита состава [Co₆(OH)₁₀(H₂O)₁₄]²⁺[(MoS₂)₁₂]²⁻, в которой межслоевое пространство 1T-MoS₂ заполняют водородносвязанные катионные аква(гидроксо)комплексы кобальта, образующие 2D сетки с участием молекул воды [1].

Показано, что водные суспензии полученных соединений проявляют высокую фототермическую активность при облучении лазером с длиной волны 808 нм, и эта активность не меняется при многократном циклировании. Для композитов с разным полиморфным составом MoS₂ определена эффективность ФТ конверсии, характеризующая долю поглощенного лазерного излучения, перешедшего в тепло (PCE). Установлено, что соединение, в слоях которого доминирует 1T-полиморф, проявляет высокую PCE (52%), сопоставимую с PCE квантовых точек 1T-MoS₂, в то время как PCE соединения со смешанным полиморфным составом сульфидных слоев имеет промежуточное значение между эффективностью 1T и 2H-полиморфов.

Список литературы

[1] Головешкин А.С., Шевердина К.М., Наумкин А.В, Голубь А.С. ЖСХ, 2025, 66 (7), 148312.

Подпись докладчика:

/К.М. Шевердина/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. А.С. Головешкин/