

Криогели поливинилового спирта, сформированные в присутствии аминокислот, используемых в косметологии

АБРАМОВА Екатерина Олеговна

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1 курс магистратуры

Лаборатория криохимии (био)полимеров №322 ИНЭОС РАН

В последнее время большой интерес вызывают криогели поливинилового спирта–гетерофазные макропористые гели, получаемые методом «замораживания-оттаивания» [1]. Поскольку эти материалы обладают нетоксичностью, биосовместимостью, хорошими механическими свойствами, а также имеют макропористую структуру, области их применения постоянно расширяются. Так, криогели ПВС постепенно находят применение в биомедицинской области и косметологии.

Целью данной работы было оценить возможность применения криогелей ПВС в качестве «депо-форм» для аминокислот, используемых в косметологии. Для этого были получены криогели ПВС, содержащие различные концентрации добавок аргинина, гистидина и лизина и их гидрохлоридов.

Для всех полученных образцов были определены модули упругости, температура плавления, а также изучена динамика высвобождения аминокислот из матрицы криогелей.

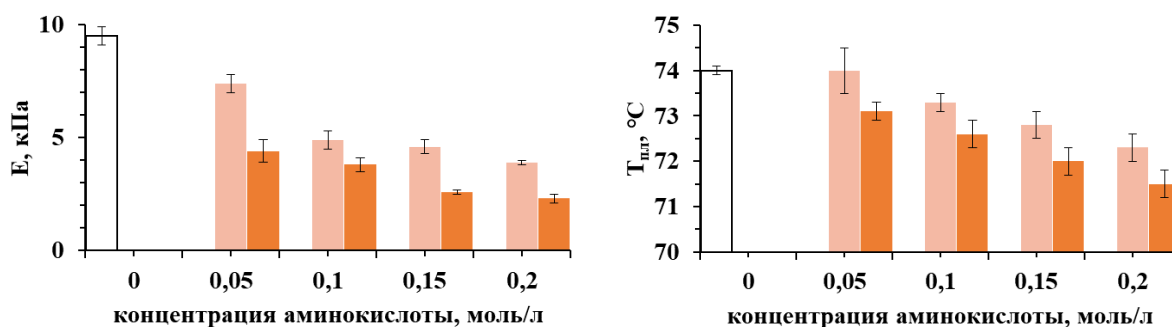


Рис.1. Зависимости компрессионного модуля упругости E и температуры плавления T криогелей ПВС от концентрации аминокислот в исходном растворе полимера (светло-оранжевый – аргинин, оранжевый – аргинин гидрохлорид)

Показано, что лизин, гистидин и их гидрохлориды проявляют себя как космотропные агенты, а аргинин и аргинин гидрохлорид являются хаотропами. Высвобождение аминокислот из гелевой матрицы протекает без диффузионных препятствий. Таким образом, криогели ПВС могут быть использованы в качестве «депо-форм» для данных аминокислот и найти применение в косметологии.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67 – №7. – С. 641-655.

Автор _____

Абрамова Е.О.

Научный руководитель с.н.с., к.х.н. _____

Колосова О.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

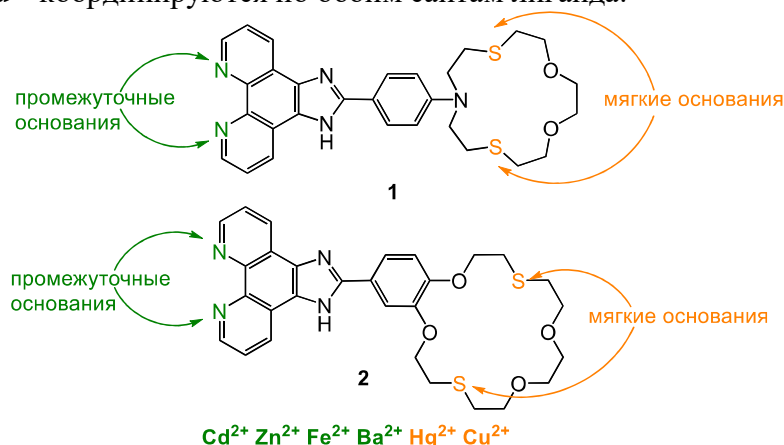
АЛЕКСЕЕВ Роман Русланович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий, г. Москва
Лаборатория по разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов (№135)

Современный подход к конструированию химических сенсоров основан на использовании набора низкоселективных сенсорных молекул, отличающихся по структуре рецепторного фрагмента и способных взаимодействовать со многими аналитами. Такой подход в литературе получил название «электронный нос» или «электронный язык». Каждый элемент такого устройства при связывании аналита продуцирует свой уникальный мультипараметрический отклик, следовательно сигнал от всей системы является высокоспецифичным. Так достигается универсальное определение при сохранении чувствительности [1,2].

Для анализа на катионы металлов, рецепторные молекулы должны включать ионофорный фрагмент и хромофорную систему, ответственную за мультипараметрический аналитический сигнал. Производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина исследуются в качестве мультипараметрических сенсоров, в данной работе к их полисопряженной гетероциклической основе были добавлены фрагменты краун-эфиров, чтобы расширить спектр сигналов на комплексообразование для катионов различной природы.

Так, в рамках работы были синтезированы лиганды **1** и **2**, содержащие фрагменты имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и бензокраун – эфира, изучено их комплексообразование с катионами металлов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} . Показано, что предпочтительным сайтом координации для всего ряда катионов является фенантролиновый фрагмент, однако катионы Hg^{2+} , Cu^{2+} координируются по обоим сайтам лиганда.



Список литературы

- [1] К. Н. Михельсон «Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы», Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2008, т. LII, № 2, сс. 30-36
- [2] Z. Li, J.R. Askim, K.S. Suslick, The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays, Chem. Rev. 119 (2019) 231–292.

Подпись докладчика:

/Р.Р. Алексеев/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., ст.н.с. С.Д. Токарев/

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛ(АЛКИЛ)- β -АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

АНИСИМОВА Татьяна Викторовна

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

2 курс магистратуры

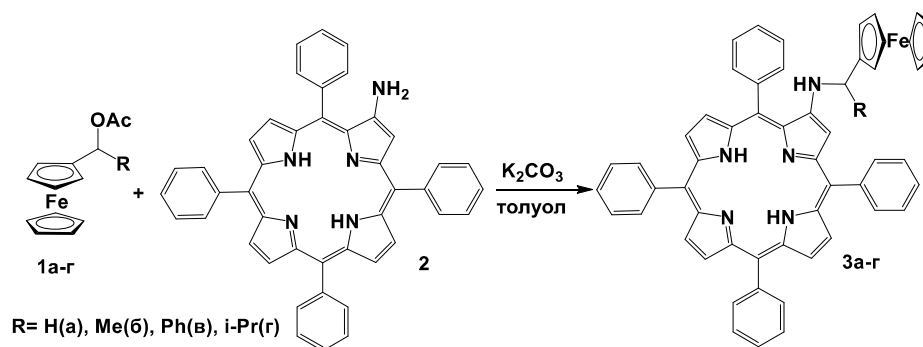
Лаборатория механизмов реакций 110

Развитие химии ферроценсодержащих порфиринов и изучение их свойств для биомедицинского применения - современное направление в разработке эффективных терапевтических препаратов. Недавние исследования выявили цитотоксическую активность ферроцен-модифицированных порфиринов *in vitro* под действием ультразвука, что делает их потенциальными соносенсибилизаторами для сонодинамической терапии онкологических заболеваний и воспалительных процессов [1-3].

Ранее нами был изучен подход к синтезу ферроценмодифицированных порфиринов по реакции нуклеофильного замещения ацетатной группы ферроценилацетатов на аминогруппу *мезо*-аминофенилпорфирина [4].

В настоящем исследовании синтезированы ферроценил(алкил)аминозамещенные порфирины по β -пиррольному положению **3а-г**. Реакция протекает в толуоле при добавлении K_2CO_3 (схема 1). В качестве исходных соединений были синтезированы ферроценилкарбинолы и их ацетаты **1а-г** и β -аминопорфирин **2**.

Схема 1



Полученные ферроцен-содержащие порфирины исследовали методами УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Проведён сравнительный анализ результатов исследований ферроценил(алкил)- β -аминозамещённых порфиринов с полученными ранее результатами для ферроцен-замещённых по *мезо*-положению порфиринов.

Список литературы

- [1] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, A. A. Simenel, Yu. A. Belousov, O. M. Nikitin, V. V. Kachala, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, 16, 1225–1232.
- [2] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, Yu. A. Belousov, M. M. Il'in, A. L. Nikolaev, A. V. Gopin, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, 52, 127–130.
- [3] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25 (1), 31–36.
- [4] E. Yu. Rogatkina, T. V. Anisimova, A. N. Rodionov, and A. A. Simenel, *INEOS OPEN*, **2023**, *in press*.

Подпись докладчика:

/Т.В. Анисимова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Е.Ю. Рогаткина/

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ «ФЕРРОЦЕРОНА»

Варламова Дарья Алексеевна

Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова, 2 курс магистратуры
Лаборатория механизмов реакций № 110

Использование гетероциклических соединений ферроцена долгое время рассматривается как многообещающий способ разработки медицинских препаратов [1-3] благодаря их низкой токсичности, значительной стабильности, липофильности, легкости модификации [4] и уникальным электрохимическим свойствам. В частности, комбинация ферроценильного и гетероциклического фрагментов позволит получить субстраты с потенциально лучшей ингибирующей активностью в отношении раковых клеток, чем широко используемые лекарственные препараты [5].

В этой работе был синтезирован ряд пиримидиновых аналогов «Ферроцерона» (2) конденсацией енамина (1) с замещенными амидинами и мочевины. Последующий гидролиз эфиров приводит к натриевым солям, строение которых была подтверждено спектрами ЯМР, ESI-MS и данными рентгеноструктурного анализа. Противоопухолевая активность полученных пиримидиновых аналогов «Ферроцерона» была протестирована *in vitro* в отношении линий раковых клеток лейкоза, рака груди и рака толстой кишки человека.

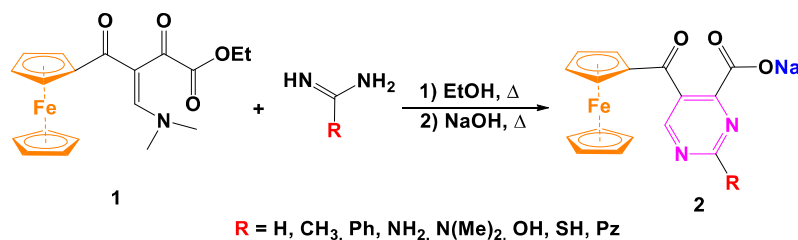


Схема 1. Синтез пиримидиновых аналогов «Ферроцерона»

Кроме того, были синтезированы 1,2,3-триазольные аналоги «Ферроцерона» (4), конденсацией енола (3) с замещенными ариламидами.

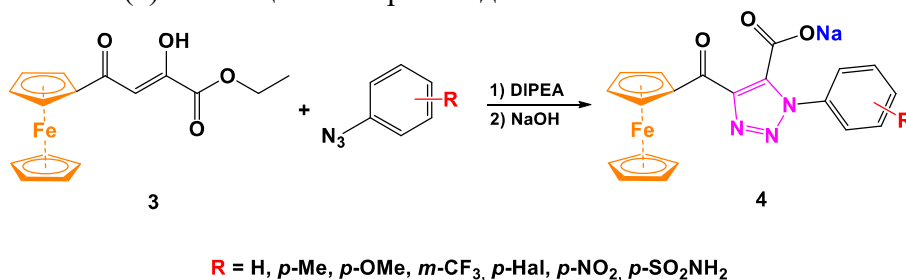


Схема 2. Синтез 1,2,3-триазольных аналогов «Ферроцерона»

Список литературы

- [1] Larik F.A., Saeed A., Fattah T.A., Muqadar U., Channar P.A. *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, 31, e3664.
- [2] Снегур Л.В., Сименел А.А., Родионов А.Н., Боев В.И., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, № 1, 26–36.
- [3] Asghar F., Badshah A., Lal B., Zubair S., Fatima S., Butler I.S. *Bioorg. Chem.*, **2017**, 72, 215.
- [4] Kowalski K. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 317, 132.
- [5] Sun M., Ruan B., Zhang Q., Liu Z., Li S., Wu J., Jin B., Yang J., Zhang S., Tian Y. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3180.

Подпись докладчика:

/Д.А. Варламова/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. А.Н. Родионов/

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ДИПИКОЛИЛАМИНА В КАЧЕСТВЕ РЕЦЕПТОРА

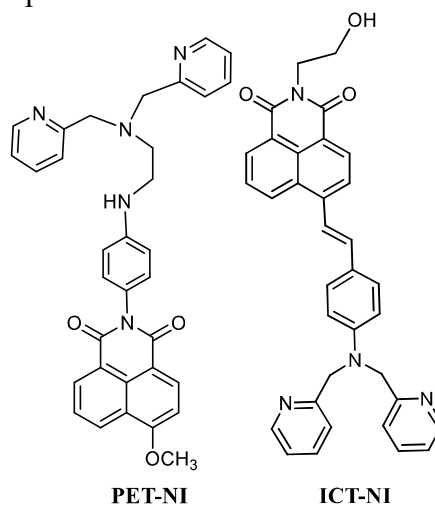
ВЛАСОВА Мария Николаевна

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

1 курс магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (№107) ИХЭОС РАН

Разработка высокочувствительных и селективных сенсоров на катионы металлов представляет собой важную научную задачу, так как они широко востребованы для нужд биологической и экологической химии. Особое внимание привлекают флуоресцентные сенсоры, так как метод флуоресцентной спектроскопии достаточно прост технически и позволяет проводить анализ быстро и с высокой точностью.



В данной работе были описаны два флуоресцентных сенсора, различающиеся расположением рецепторной группы: сенсор **PET-NI** содержит дипиколиламиновый рецептор у *N*-имидного атома азота, сенсор **ICT-NI** – в 4-положении нафталимидного ядра. Разные положения ионофорного фрагмента предполагают функционирование сенсоров по двум механизмам: PET (фотоиндуцированный перенос электрона) и ICT (внутримолекулярный перенос заряда). Комплексообразование **PET-NI** и **ICT-NI** с катионами металлов было изучено методами оптической и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Показано, что лиганд **PET-NI** демонстрирует разгорание флуоресценции при связывании с катионами Zn^{2+} в результате подавления процесса внутримолекулярного переноса электрона при комплексообразовании [1]. Связывание соединения **ICT-NI** с катионами Cu^{2+} приводит к полному тушению флуоресценции при комплексообразовании, а также к гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения (в результате снижения эффективности внутримолекулярного переноса заряда).

Список литературы

[1] Павлова М.А., Панченко П.А., Власова М.Н., Фёдорова О.А. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2023**, 72 (9), 1-8.

Подпись докладчика:

/М.Н. Власова/

Подпись руководителей:

/к.х.н., доцент П.А. Панченко/

/к.х.н., н.с. М.А. Павлова/

РАЗРАБОТКА КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ГНЕЗДИЛОВ Вячеслав Дмитриевич

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

1 курс магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН (№107)

В последнее время большой интерес представляет изучение бифункциональных конъюгатов, содержащих в своем составе два фрагмента, способных выполнять различные функции. В зависимости от свойств данные соединения могут применяться в медицине для лечения опухолевых клеток, индуцировать белковые взаимодействия, связываться с ДНК различными способами или улучшать клеточную визуализацию [1-3].

Целью данной работы является разработка конъюгата следующего строения. С одной стороны в своем составе он содержит фрагмент стирилового красителя, обладающего сродством к связыванию с молекулой ДНК и демонстрирующего при этом сильное увеличение интенсивности флуоресценции (Рисунок 1, А). С другой стороны, в молекуле конъюгата присутствует фотоактивный компонент, который в исходном состоянии не взаимодействует с ДНК, однако при облучении происходит образование новой положительно заряженной структуры, способной к интеркаляции ДНК, что будет приводить к изменению ее свойств или разрушению. Между двумя частями молекулы находится оксиэтиленовый спейсер, повышающий растворимость соединения в воде и разобщающий два фрагмента для возможности протекания внутримолекулярной фотоциклизации.

Для понимания будущих свойств конъюгата были исследованы фотофизические свойства производного **2** (Рисунок 1, Б). При облучении различными длинами волн соединение **2** подвергается *E,Z*-изомеризации и внутримолекулярной фотоциклизации с образованием электроцикла **2a**, который имеет сродство к связыванию с молекулой ДНК, что делает его потенциальным фотоуправляемым лигандом для ДНК.

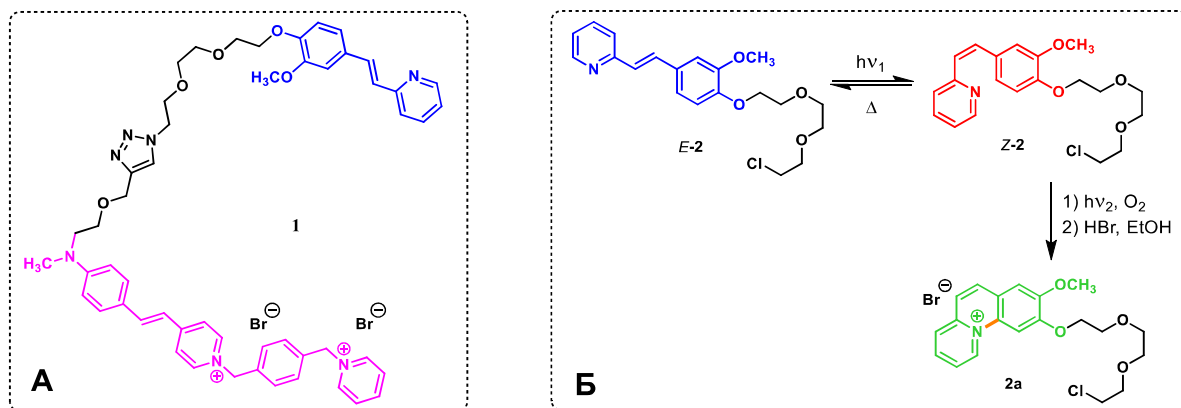


Рисунок 1. А - целевой конъюгат **1**, Б – фотохимические превращения соединения **2**.

Список литературы

- [1] Perevozchikova P.S., Chernikova E.Y., Shepel N.E., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2023**, 286, 121971.
- [2] Larson N., Ghandehari H. *Chem. Mater.*, **2012**, 24 (5), 840–853.
- [3] Klahn, P., Brönstrup, M. *Nat. Prod. Rep.*, **2017**, 34 (7), 832–885.

Подпись докладчика:

/В.Д. Гнездилов/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н., проф. О.А. Федорова/
/м.н.с. П.С. Перевозчикова/

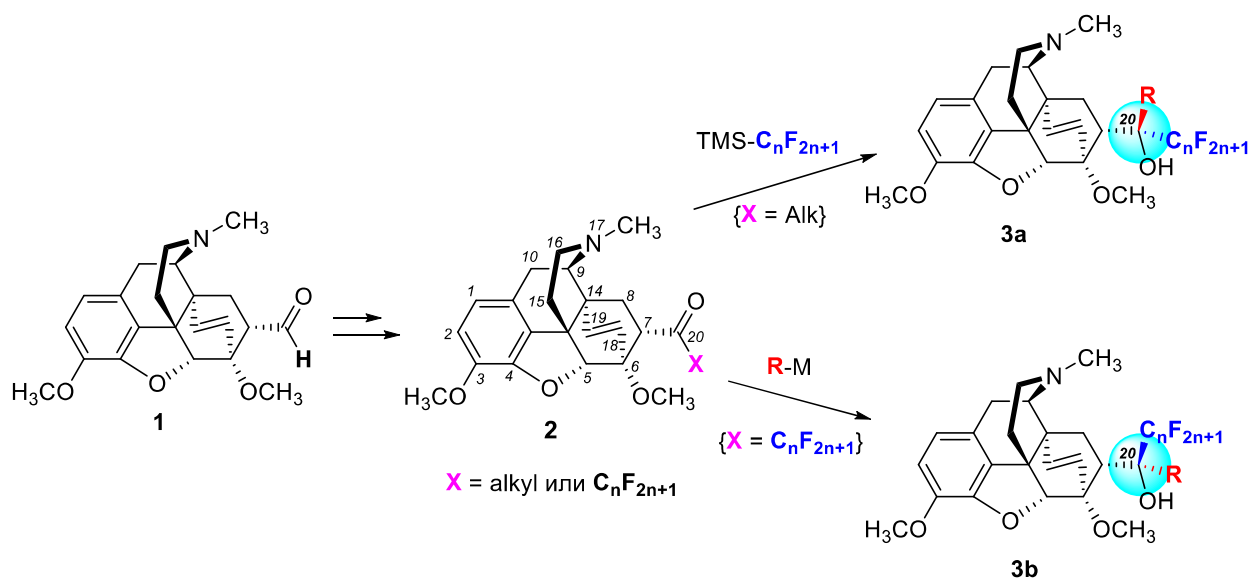
ПОЛУЧЕНИЕ С(20)-ПЕРФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕВИНОЛОВ

ГОРЛОВ Сергей Николаевич

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 3 курс
Лаборатория тонкого органического синтеза (109)

Тевинолы – одни из важнейших производных природного алкалоида тебаина. Эти соединения являются лигандами опиоидных рецепторов, благодаря чему широко используются в медицине и ветеринарии в качестве лекарственных средств [1]. При введении атомов фтора или фторсодержащих групп в молекулы биологически активных веществ их фармакологический профиль может изменяться, в частности за счет повышения липофильности и большей устойчивости к метаболическим процессам [2]. Поэтому получение новых фторсодержащих аналогов известных тевинолов является важной задачей, потому что такие структуры могут обладать более выгодным и безопасным фармакологическим профилем по сравнению с нефторсодержащими тевинолами.

В нашей работе были разработаны два подхода, позволяющие селективно получать оба С(20)-эпимера фторированных тевинолов **3**. Было показано, что селективность образования разных эпимеров зависит от выбора способа его получения – введения перфторалкильного заместителя при помощи реагента Рупперта-Пракаша к нефторированным кетонам или присоединения металлорганических реагентов к фторсодержащим кетонам [3].



Список литературы

- [1] K. W. Bentley, D. G. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (13), 3267-3273
- [2] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, et al., *J. Med. Chem.*, **2015**, 58 (21), 8315-8359
- [3] I.V. Sandulenko, E.S. Kovaleva, M.V. Zelentsova, et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2023** 21, 1440

Подпись докладчика:

/С.Н. Горлов/

Подпись руководителя:

/к.х.н., н.с. И.В. Сандуленко/

Влияние водных растворов хаотропных и космотропных агентов на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта.

ЖУКОВ Рустам Олегович

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт проблем устойчивого развития,
магистратура 2 курс*

Лаборатория криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН

Криогели на основе поливинилового спирта являются перспективным материалом медико-биологического назначения. Главные достоинства криогелей ПВС — легкость получения, биоразлагаемость, отсутствие токсичности, хорошие физико-механические качества [1].

Известно, что на свойства криогелей поливинилового спирта влияет ряд факторов: характеристики самого полимера, режимы криогенной обработки, растворитель и наличие низкомолекулярных добавок в исходном растворе полимера[2]. Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния низкомолекулярных добавок ионогенной и неионогенной природы (хаотропной и космотропной – мочевины, гуанидин хлорид, трегалоза, гидроксипролин), вводимых в сформированный образец криогеля ПВС на физико-химические и теплофизические свойства.

Криогели ПВС были сформированы из водных растворов полимера (концентрация ПВС – 10 г/дл), после чего насыщены в концентрированных растворах низкомолекулярных веществ. Для полученных таким образом материалов были определены модули упругости и температура плавления, геометрические размеры.

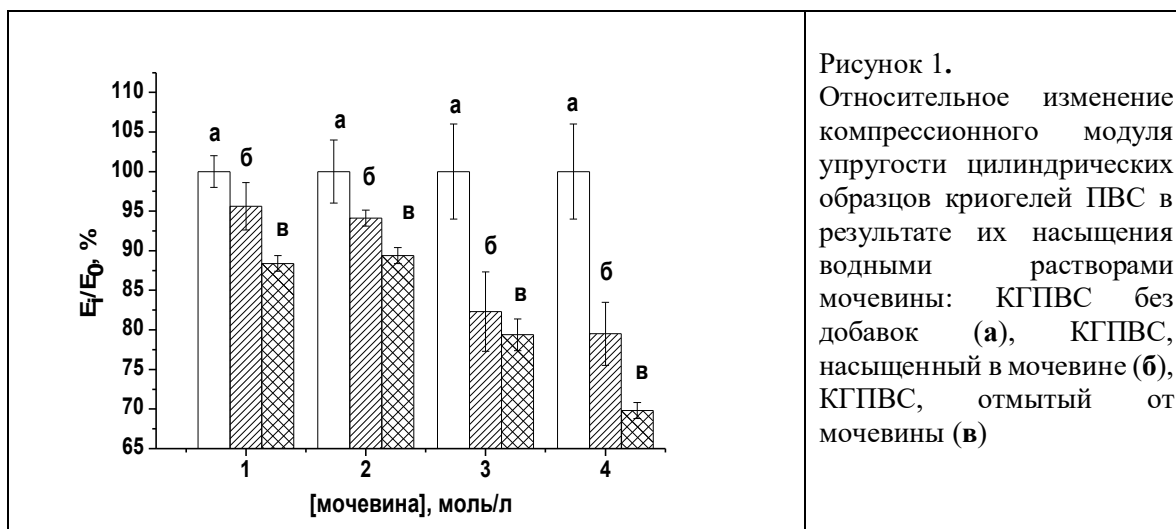


Рисунок 1.

Относительное изменение компрессионного модуля упругости цилиндрических образцов криогелей ПВС в результате их насыщения водными растворами мочевины: КГПВС без добавок (а), КГПВС, насыщенный в мочедине (б), КГПВС, отмытый от мочевины (в)

Показано, что присутствие низкомолекулярных добавок хаотропной и космотропной приводит к изменению реологических свойств сформированного криогеля ПВС.

Литература

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67 – №7. – С. 641-655.
2. О.Ю. Kolosova, I.N. Kurochkin, I.I. Kurochkin, V.I. Lozinsky // Europ. Polym. J. – 2018 – V. 102 – P. 169-177.

Автор _____ Жуков Р.О.
Научный руководитель с.н.с., к.х.н. _____ Колосова О.Ю.

СИНТЕЗ НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И α,ω - γ -АМИНОПРОПИЛОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Казанцева Александра Юрьевна

МИРЭА – Российский технологический университет, 2 курс магистратуры

Лаборатория кремнийорганических соединений (304)

Полиуретаны представляют собой высокомолекулярные соединения с уретановыми группами – NHCOO – в основной цепи. В зависимости от структуры исходных компонентов и условий синтеза можно получать полиуретаны различного строения с разнообразными свойствами, что определяет их применение во многих отраслях промышленности. Однако промышленный метод синтеза полиуретанов с экологической точки зрения не является безупречным, так как основан на реакции взаимодействия токсичных ди- и полиизоцианатов с полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями. В связи с этим весьма актуальными являются исследования по разработке альтернативных путей синтеза данных полимеров.

В литературе описан ряд химических процессов, приводящих к формированию уретановой группировки без участия изоцианатов [1]. Аминолиз циклокарбонатов считается наиболее перспективным для получения неизоцианатных полиуретанов, т.к. реакция не чувствительна к влаге, а исходные компоненты не обладают такой токсичностью, как изоцианаты и фосген, который используется при их синтезе (рис. 1) [2].

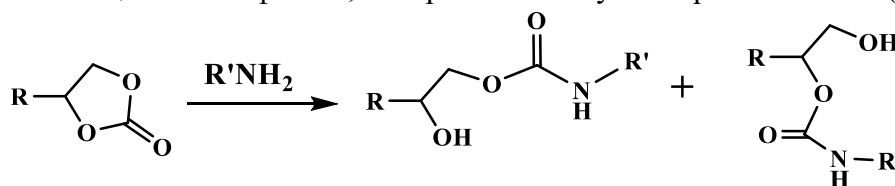


Рисунок 1. Схема аминоллиза

В качестве исходных компонентов нами были выбраны циклокарбонаты различного строения: линейный дициклокарбонат (на основе окиси пропилена), разветвленный трициклокарбонат (на основе триметилпропана и окиси пропилена), ароматический дициклокарбонат (на основе бисфенола-А) и кремнийорганические диамины – α,ω - γ -аминопропилолигодиметилсилоксаны, содержащие алкоксигруппы.

На основе новых сшитых неизоцианатных полисилоксануретанов (НИПСУ) были получены пленочные материалы и изучены их физико-механические и термические характеристики. Анализ полученных данных показал, что новые НИПСУ обладают сегментированной структурой; строение органического сегмента оказывает существенное влияние на прочностные характеристики (модуль Юнга, величина относительного удлинения); процессы терморазложения начинаются при температуре выше 200°C .

Список литературы

[1] Kreye O., Mutlu H., Meier M.A.R.. *Green Chem.*, **2013**, 15 (6), 1431-1455.

[2] Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R.. *PU Mag.*, **2013**, 10, 256–263.

Подпись докладчика:

/А.Ю. Казанцева/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. Е.С. Транкина/

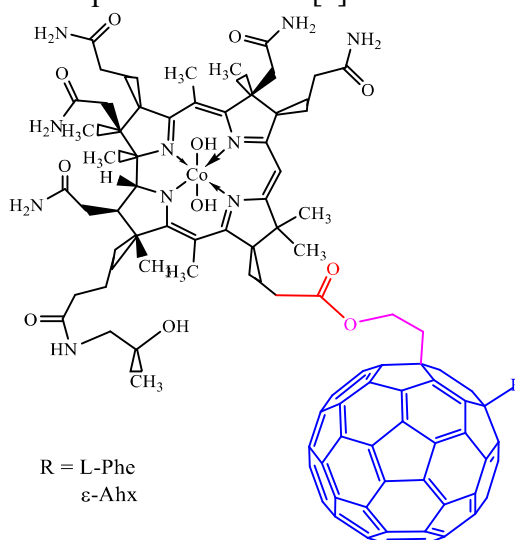
Каталитически активные наноструктуры на основе моноаминокислотных производных фуллерена C₆₀ и производного витамина B₁₂

Колесников Алексей Сергеевич

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 1 курс маг.
Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений, №128

Актуальной проблемой развития современных нанотехнологий является создание новых материалов, основанных на получении гибридных наноструктур (ГНС). Известно, что водорастворимые производные фуллерена C₆₀ проявляют антиоксидантные, мембранотропные, нейропротекторные, антибактериальные и противоопухолевые свойства [1].

Моноаминокислотные производные фуллерена C₆₀ были впервые получены и охарактеризованы в ИНЭОС РАН. Эти соединения хорошо растворимы в воде, обладают малой токсичностью, проявляют различную биологическую активность, их также можно легко модифицировать благодаря наличию в молекуле лабильного водорода. С другой стороны, согласно теории академика М.Е. Вольпина, производные витамина B₁₂ способны накапливаться в опухолевой ткани и катализировать там образование активных форм кислорода, что вызывает гибель раковых клеток [2].



Мы предположили, что получение моноаминокислотных производных фуллерена и их модификация каталитически активным производным витамина B₁₂ позволит создать гибридные препараты с новыми полезными свойствами. Нами получены такие ГНС на основе *ε*-карбоксо-дигидроксикобинамида и фуллерена C₆₀ с L-фенилаланином и *ε*-аминокапроновой кислотой. Установлено, что эти соединения, как и исходные производные витамина B₁₂, обладают каталитической активностью в реакции окисления аскорбиновой кислоты.

Список литературы

- [1] Belik A.Yu., C.D. Coauthor, *Spectrochimica Acta, Part A, Mol. Biomol. Spectr.*, **2021**, 260(5), 119885.
[2] Beigulenko D.V., C.D. Coauthor, *Macroheterocycles*, **2022**, 15(1), 6.

Подпись докладчика:

/А.С. Колесников/

Подпись руководителей:

/д.х.н., проф. К.А. Кочетков/
/н.с. Н.Ю. Шепета/

РАЗРАБОТКА КОНЬЮГАТА ГЕМИЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С БЕНЗИЛГУАНИНОМ

КУМАНЕВ Станислав Петрович

Студент 1 курса магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева, Факультет Химико-Фармацевтических Технологий

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем № 107

Исследование внутриклеточных и тканевых процессов методом флуоресцентной визуализации широко распространено. В роли флуорофоров могут выступать, например, гемицианины [1]. Бензилгуанин проявляет противоопухолевую активность, т.к. имеет высокое сродство к алкилгуанинтрансферазе (фермент, защищающий ДНК от повреждений алкилаторами) [2].

В данной работе синтезированы гемицианиновые красители **1a-c** (Рис. 1) с различными донорными фрагментами; изучены оптические свойства полученных соединений в свободном виде и в растворе с дц-ДНК. Показано, что при взаимодействии с дц-ДНК флуоресцентный отклик красителей многократно возрастает.

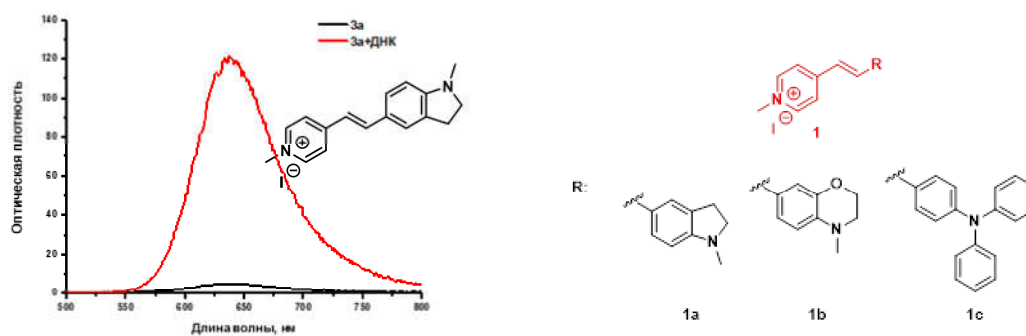


Рисунок 1 – Спектр флуоресценции красителя **1a** в свободном и в связанном с ДНК состоянии, концентрация красителя и ДНК: $c_{\text{крас}} = 10^{-5}$ М, $c_{\text{ДНК}} = 10^{-3}$ М, фосфатный буфер ВРЕ pH = 7

Для синтеза конъюгата в состав красителя вводили азидный фрагмент. С помощью реакции 1,3-циклоприсоединения, катализируемого медью, осуществлён синтез конъюгата **4a** на основе одного из изученных красителей, содержащий триазольный линкер **3a** (Рис. 2).

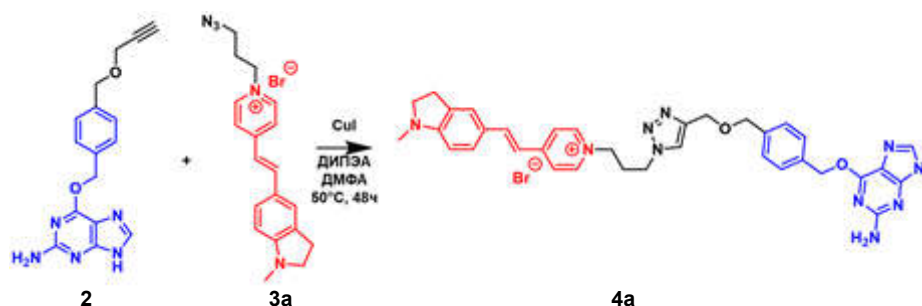


Рисунок 2 – Структура конъюгата **4a**

Автор:

Руководитель:

Куманев С.П.
м.н.с. Ефимова А.С.
м.н.с. Устимова М.А

[1] Mallesh R. et al. High-Affinity Fluorescent Probes for the Detection of Soluble and Insoluble A β Deposits in Alzheimer's Disease // ACS Chem Neurosci. ACS Chem Neurosci, 2023.

[2] Dolan M.E., Pegg A.E. O6-Benzylguanine and its role in chemotherapy // Clinical Cancer Research. 1997. Vol. 3, № 6.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА BODIPY И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ

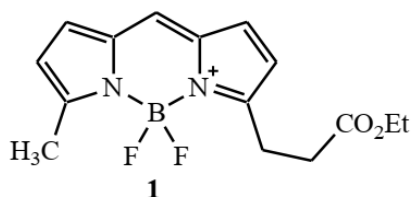
КУЦЕВАЛОВА Ульяна Александровна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория физиологически активных фторорганических соединений ИНЭОС (№115)

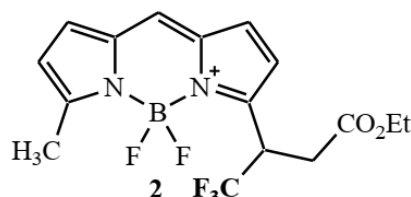
Соединения класса BODIPY обладают замечательными флуоресцентными свойствами – широкой спектральной областью, высоким квантовым выходом флуоресценции, высокой стабильностью при облучении. Эти характеристики необходимы для флуоресцентной биомедицинской визуализации.

В ИНЭОС РАН проводится активная работа по созданию и исследованию свойств новых терапевтических композиций на основе фторуглеродных эмульсий (ФУЭ). ФУЭ обладают высокой кислородной емкостью и исполняют функцию переносчика кислорода и средства доставки растворимых в ней веществ в зону опухоли [1]. Соединения класса BODIPY являются идеальными объектами для структурной модификации фторированными фрагментами. Решение этой задачи позволит не только регулировать значения длин волн поглощения и испускания в видимой и ближней инфракрасной области спектра, но и откроет путь для получения ФУЭ с новыми функциями на базе таких соединений. Кроме того, рамки их практического применения существенно расширятся за счет возможности использования в диагностике методом МРТ на ядрах ^{19}F .

Целью данной работы является синтез соединений класса BODIPY **1** и **2**, отличающихся только наличием трифторметильной группы, исследование их флуоресцентных свойств и цитотоксичности.



1
поглощение 509 нм
флуоресценция 521 нм



2
поглощение 504 нм
флуоресценция 526 нм

Список литературы

- [1] Fan X., River J.N., Muresan A.S., Popescu C., Zamora M., Culp R.M., Karczmar G.S., *Phys. Med. Biol.*, **2006**, *51*, 211.

Подпись докладчика:

/У.А. Куцевалова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. А.Л. Сиган/

ГИБРИДНЫЕ Cr-, Zn- СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С НАНЕСЕННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ В МЕТАНОЛ

МИХАЛЬЧЕНКО Александр Валерьевич

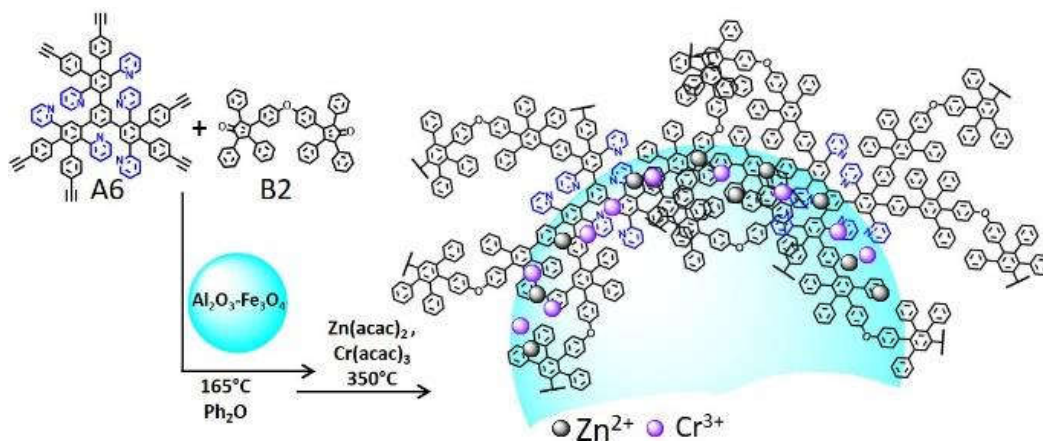
Московский физико-технический институт, 2 курс магистратуры

Лаборатория макромолекулярной химии (ЛМХ) № 301

Эффективное преобразование CO₂ в продукты тонкой химии имеет большое экономическое и экологическое значение. В последние годы наблюдается стремительный рост числа разработок, связанных с каталитическим преобразованием CO₂ в химические вещества. Прямое использование CO₂ в качестве источника углерода облегчает доступ к разнообразным молекулам, при этом также решая проблемы, связанные с накоплением CO₂ в окружающей среде [1].

Целью данной работы является синтез и исследование новых гибридных Cr-, Zn-содержащих нанокompозитных систем на основе твердого носителя (Al₂O₃/SiO₂) с внедренными магнитными наночастицами (Fe₃O₄) и нанесенным слоем сшитого ароматического полимера для гидрирования углекислого газа до метанола [2].

В ходе работы были получены биметаллические катализаторы с различным процентным содержанием Zn и Cr. Наличие гидрофобного полимерного слоя препятствует агрегации каталитически активных частиц металлов, что позволяет использовать катализатор повторно без потери активности, кроме того, наличие пиридиновых фрагментов в структуре полимера способствует более эффективной хемосорбции молекул CO₂. Было установлено, что катализатор на основе SiO₂ с 2% содержанием хрома и 2% содержанием цинка показывает наибольшую активность, обеспечивая производительность 350 гMeOH/кгMe×час при 250 °С, 5 Мпа. Полученные композиты были тщательно охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции и термогравиметрическим анализом. Катализаторы были протестированы в шести последовательных каталитических циклах и не показали значительного снижения активности.



Список литературы

- [1] De S., Dokania A., Ramirez A., Gascon J. *ACS Catalysts*, **2020**, 10(23), 14147-14185.
- [2] Kuchkina N.V., Grigoriev M.E., Sorokina S.A., **Mihalchenko A.V.**, Doluda V.Yu, Ratnikov A.K., Vasiliev A.L., Bykov A.V., Matveeva V.G., Shifrina Z.B.. *ИНЭОС OPEN*, **2022**, 5(2), 51-57.

Подпись докладчика:

/А.В. Михальченко/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. С.А. Сорокина/

Свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных в присутствии антибиотиков пенициллинового ряда.

РЫЖОВА Александра Сергеевна

Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, магистр 2 курс
Лаборатория криохимии (био)полимеров №322

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – нековалентные (физические) макропористые гели, образующиеся в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов ПВС. Такие свойства, как механическая прочность, биосовместимость, а также упруговязкое поведение, делают эти криогели схожими по ряду параметров с мягкими биологическими тканями, что открывает широкие перспективы для использования криогелей ПВС в биотехнологии, медицине, косметологии и других областях [1-3].

В последнее время криогели ПВС находят все большее применение в качестве носителей для «депо-форм» биологически активных веществ. В данной работе были получены криогели ПВС, содержащие антибиотики пенициллинового ряда, а именно ампициллина и амоксициллина в варьируемых концентрациях. Были определены значения модулей Юнга и условно-мгновенного сдвигового модуля, а также изучена кинетика высвобождения лекарственных добавок из матрицы криогеля ПВС.

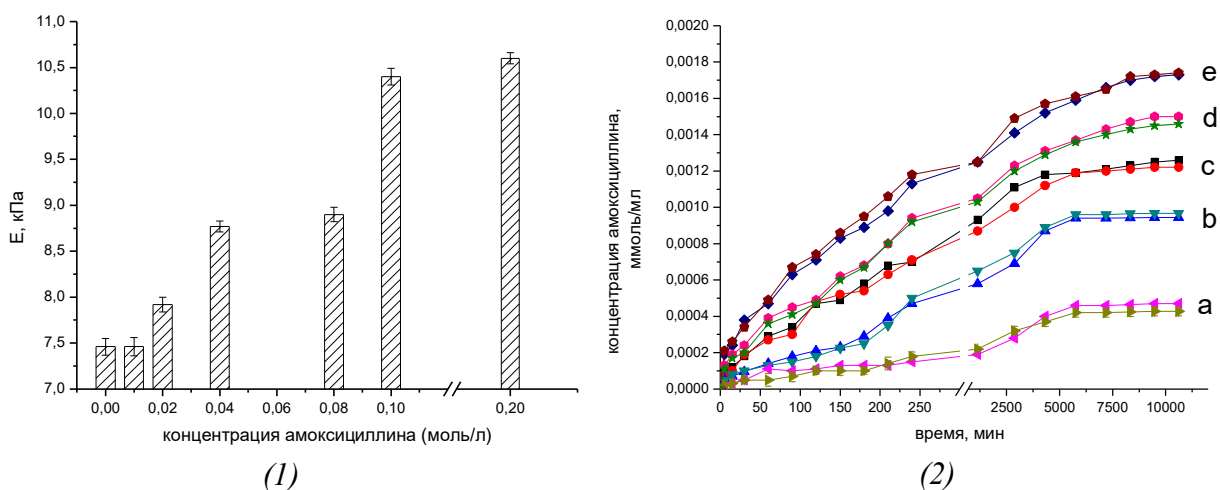


Рис. 1. Модуль упругости E (1) и кинетика высвобождения (2) антибиотика амоксициллина из криогелей ПВС (концентрации амоксициллина: а – 0.02 моль/л; б - 0.04 моль/л; с - 0.08 моль/л; d - 0.1 моль/л; е - 0.2 моль/л).

Показано, что данные лекарственные вещества проявляют космотропные свойства, а их высвобождение из носителя протекает свободно и в отсутствии диффузионных препятствий. Таким образом, криогели ПВС могут быть потенциальными носителями в «депо-формах» биологически активных веществ схожей природы.

Список литературы.

- [1] Лозинский В. И., *Успехи химии*, **1998**, 67(7), 641–670.
- [2] Hassan SM, Stewart JE, Peppas NA. *Eur J Pharm Biopharm* **2000**,49,161-165.
- [3] Lozinsky V.I., Okay O. *Adv Polym Sci*; **2014**, 263,49-102.

Подпись докладчика:

/А. С. Рыжова /

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. О. Ю. Колосова/

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

СУХОВА Екатерина Алексеевна

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 2 курс магистратуры
Лаборатория макромолекулярной химии ИНЭОС (301)

Редокс-активные дендримеры представляют собой наноразмерные монодисперсные макромолекулы регулярной структуры, способные к обратимому переносу электронов, определяющему их возможное применение в молекулярной электронике, в качестве хемо- и биосенсоров для экологического мониторинга, диагностики в фармацевтической, сельскохозяйственной и пищевой промышленности [1].

Ранее нами было показано, что введение в структуру дендримеров гибких алкилферроценильных фрагментов (Рис. 1а) способствует увеличению скорости переноса электронов между редокс-центрами и электродом за счет увеличения конформационной подвижности редокс-активной периферии [2]. Однако для детектирования ионов необходимо наличие специфических центров в составе макромолекулы, расположенных в непосредственной близости к редокс-центрам. В связи с этим предложен подход к синтезу новых ферроценилсодержащих полифениленовых дендримеров (Рис. 1б). Дендримеры синтезировали с использованием Cu^I -катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Строение и состав дендримеров были подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР и элементного анализа.

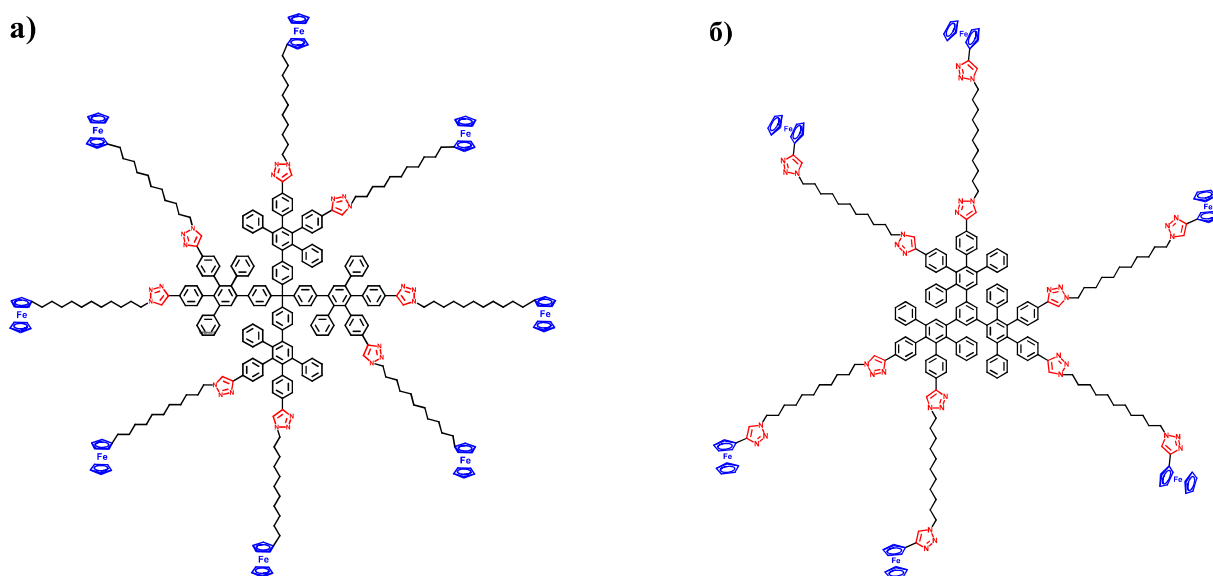


Рис. 1. Структуры ферроценилсодержащих полифениленовых дендримеров.

Список литературы

- [1] Astruc D. From sandwich complexes to dendrimers: journey toward applications to sensing, molecular electronics, materials science, and biomedicine. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 7321-7345.
- [2] Chamkina, E.S., A.A. Chamkin, Z.B. Shifrina, The flexibility of periphery enhances the electrochemical reversibility of ferrocenyl-terminated polyphenylene dendrimers. *Polymer*, **2021**, 228, 123929.

Подпись докладчика:

/Е.А. Сухова/

Подпись руководителя:

/к.х.н., н.с. Е.С. Чамкина/

СИНТЕЗ ИОНПРОВОДЯЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОПЦ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СЫЛКО Дмитрий Николаевич

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 3 курс
Лаборатория высокомолекулярных соединений (316)

Бурное развитие портативной электроники и электротранспорта требует компактных источников питания. Полимеры с подвижными зарядами одного типа (single-ion conducting polymers, SICPs) являются перспективной заменой электролитов для литий-ионных аккумуляторов на основе растворов солей в органических растворителях [1-3]. Преимущества SICPs: высокая ионная селективность ($t_{Li^+} \approx 1$), устойчивость к росту дендритов лития, электрохимическая стабильность >4 В, их можно использовать в гибких устройствах. Недостаток SICPs: низкая ионная проводимость ($10^{-7} \div 10^{-5}$ См/см при 25°C). При этом наибольшую проводимость, как правило, имеют полимеры с температурой стеклования ниже комнатной, так как в вязкотекучем состоянии упрощается сольватация и перемещение свободных ионов [3]. В то же время более технологичными с точки зрения сборки электрохимических устройств являются термостойкие полимеры, способные формировать плёнки и покрытия. Переход к сополимерам блочного строения даёт возможность создавать материалы и с ионной проводимостью, и с плёнкообразующими свойствами одновременно.

Блок-сополимеры, в которых один из блоков представляет собой нейтральный сегмент с индановыми боковыми группами, а второй – полианион с противоионами лития (рис. 1а), синтезированы методом ОПЦ-сополимеризации. Несовместимость блоков приводит к микрофазовому расслоению и упорядочению системы. Данные АСМ (рис. 1б и 1в) свидетельствуют о формировании ламеллярной структуры с межплоскостным расстоянием $d = 43.5 \pm 8.5$ нм. Выбор структуры блок-сополимеров, диапазон их молекулярных масс $M_{M(P)} = 62\text{--}71$ кДа и массовое соотношение ионогенных и неионогенных блоков $M_I/M_N = 1.92\text{--}2.18$ позволили улучшить механические свойства полиэлектролита при сохранении величины ионной проводимости исходного полианиона ($\sigma \approx 1.5 \times 10^{-7}$ См/см, 25°C).

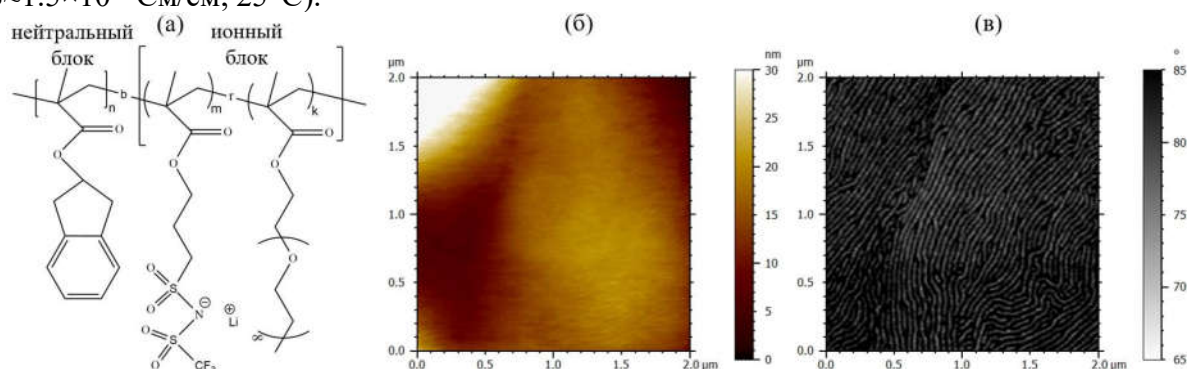


Рис. 1. Структура блок-сополимера (а) и его АСМ-изображения: рельеф (б) и фаза (в).

Список литературы

- [1] Gao J., Wang C., Han D.-W., Shin D.-M. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 13248-13272.
- [2] Armand M., Axmann P., Bresser D., et al. *J. Power Sources.*, **2020**, *479*, 10-12.
- [3] Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Выгодский Я.С. *Высок. соединения, сер. Б.*, **2016**, *58* (2), 63-135.

Подпись докладчика:

/Д.Н. Сылко/

Подпись руководителя:

/с.н.с, к.х.н. Е.И. Лозинская/

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БЕНЗИЛАМИНАТНЫХ *CN*-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

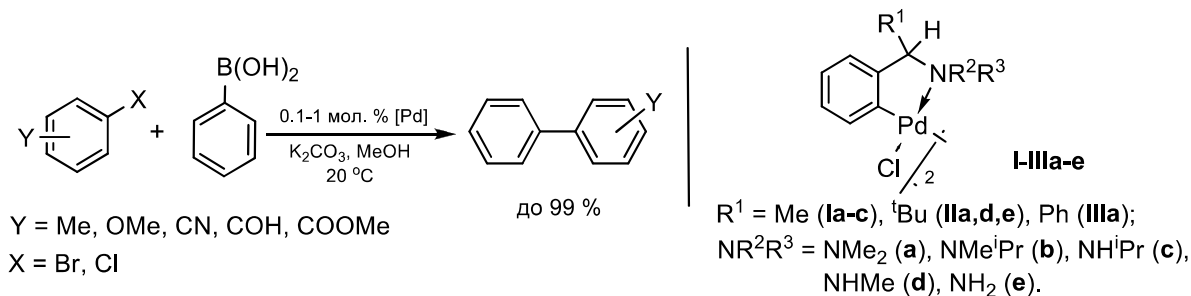
ТИМЕРКАЕВА Маргарита Павловна

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

Лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений (128)

Реакции кросс-сочетания в общем, и реакция Сузуки-Мияуры в частности, являются одним из наиболее популярных методов образования С–С связи и играют огромную роль в органическом синтезе [1-3]. Циклопалладированные комплексы (ЦПК) высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности известны как эффективные катализаторы как ахиральных, так и энантиоселективных реакций. При всем структурном разнообразии палладациклов, используемых для катализа реакции Сузуки-Мияуры, бензиламинатные *CN*-палладациклы практически не применялись в этом процессе [4].

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных *CN*-палладациклов в реакции Сузуки-Мияуры, а также оценка влияния структурных особенностей комплексов на их каталитическую активность. В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия рацемических димерных ЦПК **I-III**, отличающихся природой аминогруппы, а также объемом заместителя при α -атоме углерода:



В реакции кросс-сочетания арилбромидов с фенолборной кислотой, катализируемой ЦПК **I-III**, целевые биарилы образуются с выходами до 99 % при комнатной температуре. На примере реакции *para*-броманизола с фенолборной кислотой показано, что ЦПК **IIe** и **IIIa**, содержащие объемистый заместитель при α -атоме углерода, наиболее активны. Использование 1 мол. % катализатора **IIIa** позволяет ввести в реакцию кросс-сочетания даже малореакционноспособные арилхлориды с удовлетворительными выходами биариллов.

Список литературы

1. Kal-Koshvandi A.-T., Heravi M. M., Tayebeh Momeni T. Current applications of Suzuki–Miyaura coupling reaction in the total synthesis of natural products: an update, *Applied Organometallic Chemistry*. **2018**, 3, e4210.
2. Buskes M. J., Blanco M.-J. Impact of Cross-Coupling Reactions in Drug Discovery and Development, *Molecules*. **2020**, 15, 3493.
3. Devendar P., Qu R.-Y., Wei-Ming Kang W.-M., He B., Guang-Fu Yang G.-F. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Powerful Tool for the Synthesis of Agrochemicals *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2018**, 34, 8914-8934.
4. Dupont J., Consorti C. S., Spencer J. The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts *Chemical Reviews*. **2005**, 6, 2527-2572.

Подпись докладчика:

/М.П. Тимеркаева /

Подпись руководителя:

/ст.н.с., к.х.н. О.Н. Горунова/

ФЕРРОЦЕН-МОДИФИКАЦИЯ МАЛЕИМИДСОДЕРЖАЩЕГО МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНА

ФИЛИМОШКИНА Вероника Алексеевна

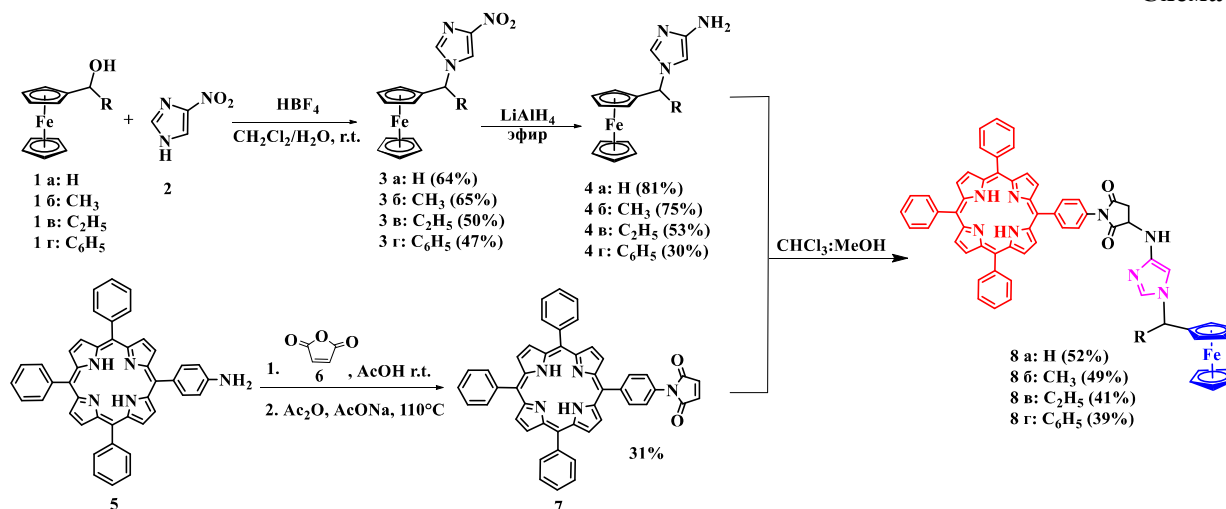
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
магистратура курс 2

Лаборатория механизмов реакций (110)

Ферроцен-модифицированные порфирины – перспективные молекулы для применения в медицине и технике. Активные биомедицинские исследования демонстрируют выраженные антибактериальный и противогрибковый эффекты таких соединений относительно широкого ряда патогенных микроорганизмов под действием ультразвука [1-5]. Результаты предполагают возможность применения ферроценмодифицированных порфиринов в качестве сенсibilizаторов для сонодинамической терапии воспалительных процессов и онкологии.

В представленной работе предложены подходы к синтезу ферроценсодержащих порфиринов по реакции Михаэля. В качестве ферроценового фрагмента синтезированы ферроценил(алкил)нитроимидазолы по реакции алкилирования ферроценилкарбинолами **1а-г** нитроимидазолов **2** (схема 1). Нитро-группа в соединениях **3а-г** была восстановлена до амино-группы. Малеимидсодержащий мезо-арилпорфирин **7** получали из аминоктетрафенилпорфирина **5** ацилированием аминогруппы малеиновым ангидридом (схема 1). Изучена функционализация двойной связи малеимида **7** в условиях реакций Михаэля ферроценил(алкил)аминоимидазолами, протекающая с образованием соответствующих производных порфирина.

Схема 1



Список литературы

- [1] R. Lippert, T.E. Shubina, S. Vojnovic, A. Pavic, J. Veselinovic, J. Nikodinovic-Runic, N. Stankovic. *J. Inorg. Biochem.*, **2017**, 171, 76–89.
- [2] R. Lippert, S. Vojnovic, A. Mitrovic, N. Jux, I. Ivanovic'-Burmazovic', B. Vasiljevic, N. Stankovic. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2014**, 24, 3506–3511.
- [3] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, A. A. Simenel, Yu. A. Belousov, O. M. Nikitin, V. V. Kachala, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, 16, 1225–1232.
- [4] E. Yu. Osipova (Rogatkina), A. N. Rodionov, Yu. A. Belousov, M. M. Il'in, A. L. Nikolaev, A. V. Gopin, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, 52, 127–130.
- [5] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25 (1), 31–36.

Подпись докладчика:

/В.А. Филимошкина/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Е.Ю. Рогаткина/