

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



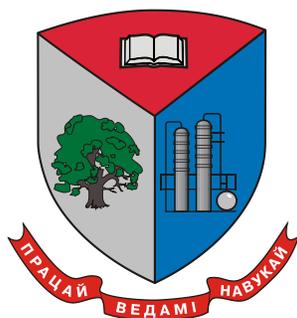
**2-Й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ И ФОТОХИМИИ  
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

ПРОГРАММА И ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

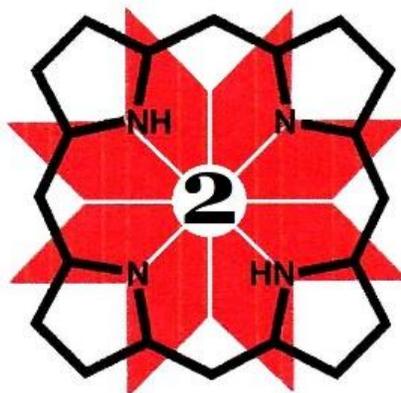


18–19 октября 2022 г.  
Минск

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



**2-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ И ФОТОХИМИИ  
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**



**ПРОГРАММА И ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

18–19 октября 2022 г.  
Минск

УДУ 535.37; 544.1; 547.7

**2-й Международный семинар по спектроскопии и фотохимии макрогетероциклических соединений** : программа и тез. докл. – Минск : БГТУ, 2022. – 40 с. – ISBN 978-985-897-042-0.

В издании приведены программа и тезисы докладов участников 2-го Международного семинара по спектроскопии и фотохимии макрогетероциклических соединений, состоявшегося 18–19 октября 2022 г. Доклады охватывают широкий круг фундаментальных вопросов молекулярной спектроскопии и фотохимии макрогетероциклических соединений, а также проблемы их практического использования в современных технологиях.

Сборник предназначен для ученых, работающих в областях молекулярной спектроскопии и фотохимии макрогетероциклических соединений, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов учреждений высшего образования.

Главный редактор:

ректор, д-р техн. наук, профессор

И. В. Войтов

Редакционная коллегия:

проректор по научной работе, канд. техн. наук

С. В. Шетько

декан факультета ИТ, канд. техн. наук

Д. В. Шиман

заведующий кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук

Н. Н. Крук

**ISBN 978-985-897-042-0**

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2022

Макрогетероциклические соединения играют ключевую роль в процессах, определяющих облик биосферы нашей планеты: хлорофиллы лежат в основе функционирования фотосинтетического аппарата, гем обеспечивает связывание, транспорт и накопление кислорода в живых организмах, цитохромы участвуют в процессах клеточного метаболизма.

Прошло 60 лет с того момента, когда М. Гоутерман опубликовал работы по анализу электронной структуры тетрапиррольных молекул и формированию их электронных спектров поглощения и сформулировал знаменитую четырехорбитальную модель, названную его именем. Ключевые положения четырехорбитальной модели Гоутермана выдержали проверку временем и в настоящее время органично сочетаются с современными методами квантовой химии.

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в понимании механизмов функционирования макрогетероциклических соединений в природных системах. Чрезвычайно плодотворной оказалась предложенная М. Сенге новая концепция роли конформационной подвижности в функционировании тетрапиррольных хромофоров. Она дала мощный импульс исследованиям взаимосвязей «структура-свойство» в молекулярной спектроскопии, фотофизике и физической химии и позволила существенно продвинуться в понимании механизмов внутримолекулярных процессов в тетрапиррольных соединениях.

Отличительной чертой современных работ в области синтеза макрогетероциклических соединений является растущий интерес к созданию и исследованию новых «неклассических» макрогетероциклов. Здесь в первую очередь надо отметить корролы – тетрапиррольные молекулы с сокращенным макроциклом. Имея много общего с порфиринами, корролы в то же время обладают особенностями, которые позволили углубить фундаментальные представления и придали новый импульс использованию координационных и кислотно-основных свойств тетрапиррольных хромофоров в новых технологиях.

В 2018 году в Белорусском государственном технологическом университете был проведен I-й Международный семинар по данной тематике, который был приурочен к 85-летию со дня рождения одного из основателей белорусской школы фотохимии макрогетероциклических соединений академика Г.П. Гуриновича.

Было решено проводить семинар с периодичностью раз в два года, однако пандемические ограничения позволили организовать второй семинар только в этом году. Организационный комитет приветствует в Минске участников 2-го Международного семинара по спектроскопии и фотохимии макрогетероциклических соединений и желает вам больших творческих успехов!

От имени Оргкомитета  
заведующий кафедрой физики,  
д-р физ.-мат. наук Н. Н. Крук

<b>18 ОКТЯБРЯ</b>		
8.30 -10.30	РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ (Ауд.505, корп.1)	
10.30-11.00	ТОРЖЕСТВЕННОЕ ОТКРЫТИЕ (Конф.-зал, корп. 3)	
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатель: Крук Н.Н.		
11.00 -11.30	Д.ф.-м.н., проф. Зенькевич Эдуард Иосифович	Porphyrins as molecular probes of surface structure, optical properties, and energy relaxation pathways for semiconductor quantum dots
11.30-12.00	Д.х.н. Кустов Андрей Владимирович	Monocationic chlorin – new promising photosensitizer for antitumor and antimicrobial photodynamic therapy
12.00-12.30	К.б.н. Зорин Владимир Петрович	Development of experimental approaches to the application of polymers as nanocarriers of porphyrin photosensitizers
12.30-13.00	К.ф.-м.н. Степуρο Виталий Иванович	Механизм дезактивации промежуточного нефлуоресцентного ПІСТ-состояния для тиофлавина Т
13.00-14.40	ОБЕД	
14.40-17.30	СЕКЦИОННОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатель: Кустов А.В.	
14.40-15.00	Д.х.н. Березин Дмитрий Борисович	Features of the reactive oxygen species generation using cationic chlorin photosensitizers
15.00-15.20	К.х.н. Градова Маргарита Алексеевна	Spectral-luminescent properties and photochemical activity of amphiphilic chlorins in aqueous microheterogeneous systems
15.20-15.40	К.ф.-м.н. Степуρο Виталий Иванович	Нитрование тирозина и тирозинильных остатков миоглобина под действием видимого света в присутствии рибофлавина и нитрита
15.40-16.00	К.ф.-м.н. Тарасов Дмитрий Сергеевич	Фотосенсибилизатор на основе индотрикарбоцианинового красителя
16.00-16.20	Д.ф.-м.н. Андрианов Виктор Михайлович	Расчет и сравнительный анализ ИК спектров ряда биологически активных молекул класса brassinosteroids
16.20-16.40	К.х.н. Коптяев Андрей Игоревич	Спектральные свойства этиопорфирината хлорида индия

16.40-17.00	Д.х.н. Любимцев Алексей Васильевич	Фотофизические свойства 5,10,15,20-тетра(пиридин-3-ил)порфина, хлорина и бактериохлорина на его основе
<b>19 ОКТЯБРЯ</b>		
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатель: Березин Д.Б.		
10.30-11.00	Д.ф.-м.н. Гладков Лев Львович	Расчеты структуры и анализ колебательных спектров некоторых индолиновых спиропиранов
11.00-11.30	Д.х.н., проф. Исляйкин Михаил Константинович	Структура, ароматичность и спектральные свойства макрогетероциклических соединений
11.30-12.00	К.ф.-м.н. Кленицкий Дмитрий Викентьевич	Молекулярная структура и ароматичность свободных оснований тетрапиррольных макроциклов
12.00-12.30	Д.х.н., проф. Стужин Павел Анатольевич	Комплексы неметаллов с порфиразиноидами: особенности спектрально-люминесцентных свойств
12.30-13.00	Д.б.н., проф. Красновский Александр Александрович (видеолекция)	Кинетические параметры фосфоресценции синглетного кислорода в растворителях, не содержащих водородных атомов
13.00-14.40	ОБЕД	
14.40-15.20	СЕКЦИОННОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатель: Исляйкин М.К.	
14.40-15.00	Кибирева Яна Евгеньевна	Синтез и спектральные свойства гекса(3,6-гексил)гемигексафизазина
15.00-15.20	К.х.н. Петрова Дарья Вадимовна	Синтез $\beta$ -замещенных сапфиринов
15.20-15.40	Д.ф.-м.н. Крук Николай Николаевич	О критериях стабилизации NH-таутомеров свободных оснований корролов
15.40 -16.20	КОФЕ, ЧАЙ, МЁД, ФРУКТЫ	
16.20-17.30	СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ Председатель: Стужин П.А.	
	К.ф.-м.н. Пархоц Марина Викторовна	Singlet oxygen production by a pH-responsive photosensitizer based on porphyrin and hydroxyapatite nanoparticles

	К.ф.-м.н. Лепешкевич Сергей Вольдемарович	Non-equivalence of a and b subunits within human hemoglobin in conformational relaxation and molecular oxygen rebinding
	Коблов Иван Владимирович	Поляризационный анализ для оценки связывания производных хлорина еб с белками сыворотки
	Шершень Виталий Сергеевич	Перенос энергии в случае комплексов металлофталоцианинов с внеплоскостным расположением куркуминовых лигандов
	Ильин Артём Юрьевич	Исследование фотофизических и спектральных характеристик тетракарбокисфенилпорфиринов
	Китушина Екатерина Витальевна	Фоточувствительные материалы на основе серебряных нанопроволок, модифицированных тетрапиррольными соединениями
	К.х.н. Коптяев Андрей Игоревич	Спектральные и электрические свойства комплексов триизоиндодиметена
	Рычихина Екатерина Дмитриевна	Спектральные свойства новых комплексов кремния с порфиразином и корролазином
	Сохибова Анархан Мухфизулокызы	Использование цикла Ферстера для анализа кислотно-основных характеристик тетрапиррольных соединений в нижнем возбужденном $S_1$ состоянии
	Шакель Антон Юрьевич	Роль растворителя в формировании спектрально-люминесцентных характеристик свободных оснований корролов
	Мельник Алексей Дмитриевич	Формирование J-агрегатов 21-тиазамещенных водорастворимых тетраарилпорфиринов
	К.б.н. Вершиловская Ирина Вацлавовна	Спин-орбитальные взаимодействия в 21-тиазамещенных тетраарилпорфиринах
	Бунин Дмитрий Александрович	Новые катионные фталоцианины для медицинских применений
17.30 -18.00	ЗАКРЫТИЕ СЕМИНАРА	



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

**Porphyrins as molecular probes of surface structure, optical  
properties, and energy relaxation pathways for semiconductor  
quantum dots**

**E. Zenkevich<sup>a</sup>, V. Sheinin<sup>b</sup>, O. Kulikova<sup>b</sup>, O. Koifman<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*National Technical University of Belarus Prospect Nezavisimosti 65,  
220013 Minsk, Belarus, e-mail: zenkev@tut.by*

<sup>b</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Acad. of Sciences,  
153045 Ivanovo, Russia*

From the basic scientific and application point of view, the functionalization of semiconductor quantum dots (QDs) with suitable organic molecules or dyes is of great interest and the selection of appropriate dyes is crucial to tune the spectral-kinetic properties of QD-dye nanoassemblies.

Here, we present a comparative experimental data and quantum chemical calculations obtained for glutathione (GSH) stabilized QDs AgInS/ZnS upon their electrostatic interactions with positively charged 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyrin molecules in water at ambient temperature. Based on steady-state absorption/photoluminescence, time-resolved photoluminescence (TCSPC), and Raman spectroscopy, interface phenomena, photoluminescence quenching as well as pathways and mechanisms of exciton relaxation in “AgInS/ZnS QD – porphyrin” nanoassemblies are analyzed. Using the elaborated for the first time size-consistent quantum chemical atomistic 3D model for glutathione stabilized AgInS/ZnS QD, we propose a detailed physico-chemical mechanism for the interaction of the porphyrin molecule as molecular probes with the QD surface. It includes electrostatic interactions of the positively charged porphyrin free base molecule with negatively charged capping ligand (GSH), followed by a very fast metalation of porphyrin free base (formation of ligated Zn-porphyrin complex) which is directly fixed on the QD surface. Based on these results, it was evaluated that the strong “quasi-static” quenching of the QD photoluminescence is caused by two main competitive non-radiative processes – Förster resonance energy transfer AgInS/ZnS/GSH QD → Zn-porphyrin, and the electron tunneling beyond the AgInS/ZnS core under conditions of quantum confinement. The detailed analysis of the surface structure and interface phenomena in nanoassemblies based on semiconductor quantum dots and organic chromophores, is a key challenge for development of hybrid nanomaterials and their applications.

**Acknowledgements.** This work was supported by the program BSPSR program “Photonics and Electronics for Innovations (2021-2025, Belarus)”, RFBR grant № 18-53-00035 (Russia-Belarus), and Visiting Scholar Program of TU Chemnitz, Germany (E.Z., 2020-2021).



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Monocationic chlorin – new promising photosensitizer for antitumor and antimicrobial photodynamic therapy

**A.V. Kustov<sup>a,b</sup>, D.B. Berezin<sup>b</sup>, V.P. Zorin<sup>c</sup>,  
T.V. Kustova<sup>b</sup>, T.E. Zorina<sup>c</sup>, O.B. Abramova<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; e-mail: kustov@isuct.ru*

<sup>b</sup> *Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>c</sup> *Department of Biophysics, Belarussian State University, Minsk, Belarus'*

<sup>d</sup> *Laboratory of Experimental Photodynamic Therapy, A.F. Tsyb Medical Radiological Research Center - Branch of the National Medical Research Radiological Center of the Ministry of Health of Russian Federation, Obninsk, Russia*

Cancer is one of the leading cause of death worldwide. Despite substantial progress in an understanding of tumor biology, the appearance of new generations of targeted drugs and treatment techniques, success in this hard battle, with some notable exceptions, is still moderate. Photodynamic therapy (PDT) is successful, but still underestimated, therapeutic modality of treating many superficial cancers. In this paper, we focus on the extensive comparative investigation of a new monocationic photosensitizer (PS) for antitumor and antimicrobial PDT that is based on a natural chlorophyll platform. This novel photosensitizing agent (McChl) is obtained from methylpheophorbide *a via* a two-step procedure [1,2] with the final purity of 95 %. It is well soluble in water in a physiological temperature range and forms stable complexes with passive carriers [3]. McChl generates singlet oxygen with a good quantum yield in a lipid-like phase [2] and binds mainly to low- and high-density lipoproteins in a vascular system. The comparison of photodynamic activity of this agent with the activity of the well-established photosensitizer chlorin *e*<sub>6</sub> clearly indicates that the monocationic chlorin provides more efficient photoinactivation of both tumor and microbial cells. The pilot PDT treatment of M1 sarcoma-bearing rats with McChl highlights its good potential for further preclinical investigations.

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

### REFERENCES

1. O.I. Guschina, E.A. Larkina, A.F. Mironov. *Macrocyclics*, 7 (2014) 414-416.
2. A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, E.A. Venediktov, T.V. Kudayarova, S.O. Kruchin, D.B. Berezin. *Dyes Pigm.*, 149 (2018) 553-559.
3. A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, S.O. Kruchin, O.V. Shukhto, T.V. Kustova, D.V. Belykh, et al. *Mend. Commun.*, 31 (2021) 65-67.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Development of experimental approaches to the application of polymers as nanocarriers of porphyrin photosensitizers

**V. Zorin<sup>a,b</sup>, T. Zorina<sup>a</sup>, I. Kravchenko<sup>a</sup>, I. Kablov<sup>a</sup>, N. Kutsevol<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Belarusian State University, 220030, av. Nezavisimosti, 4, Minsk, Belarus,  
e-mail: vpzorin@mail.ru*

<sup>b</sup> *Belarusian State University, ISEI BSU, 220070, Dolgobrodskaya 23/1,  
Minsk, Belarus*

<sup>c</sup> *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, str. Volodymyrs'ka,  
Kyiv, Ukraine*

Photodynamic therapy (PDT) is a promising alternative approach for the treatment of cancer and a number of other diseases. PDT uses special compounds photosensitizers (PS), which can be activated by light of a certain wavelength and causes selective damage to the tumor and its surrounding vasculature. The success of PDT is often limited by the problem of the introduction of photosensitizers with low solubility in water, which complicates the clinical use of many effective PS. The inclusion of PSs in nanostructured drug delivery systems is a potential strategy to overcome this difficulty. In addition, application of nanocarriers can improve PS penetration across epithelial and endothelial barriers and enable simultaneous co-delivery of two or more drugs.

Systematic studies have been conducted at the Belarusian State University to study the possibility of using various polymer-based nanostructures for the introduction of photosensitizers with different physico-chemical properties. The processes of interaction of a number of photosensitizers with various polymer micelles, cyclodextrins, thermosensitive dextran copolymers were studied. The results obtained showed that the use of nanostructured materials has significant effect on nonpolar photosensitizers distribution in cellular and tissue systems. It was shown that the applicability of polymer-based structures is strongly related with the factors controlling the equilibrium and kinetic characteristics of PS binding to nanostructures, determining the complexes stability in blood in tissues. It can be assumed that the features of the structure of nanoscale materials will allow us to develop methods for controlling the PS release from complexes in biological systems. It has been established that for different types of nanocarriers, the mechanisms for controlling the release of photosensitizers can differ significantly. The results obtained indicate the possibility of developing new methods of using nanoparticles in order to achieve a controlled distribution of photosensitizers in the body.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Механизм дезактивации промежуточного нефлуоресцентного  
TICT-состояния для тиофлавина T

**В.И. Степура<sup>a</sup>, С.А. Тихомиров<sup>b</sup>, В.А. Поводайло<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Международный государственный экологический институт  
им. А.Д. Сахарова БГУ, ул. Долгобродская 23/1, Минск, Беларусь,  
e-mail: stsiapura@gmail.com

<sup>b</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости  
68/2, Минск, Беларусь

Чувствительность флуоресцентных свойств молекулы тиофлавина T, широко используемой в качестве сенсора амилоидных фибрилл белков, к вязкости/жесткости микроокружения определяется протеканием в возбужденном электронном состоянии реакции внутримолекулярного переноса заряда с кручением фрагментов молекулы (twisted intramolecular charge transfer, TICT) [1]. В зависимости от микровязкости скорость реакции переноса заряда, ведущей к образованию промежуточного нефлуоресцентного TICT-состояния, изменяется в значительном диапазоне вплоть до  $\sim 10^{12}$  с<sup>-1</sup>, что обеспечивает изменение квантового выхода флуоресценции на  $\sim 3$  порядка величины [2]. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования фотоиндуцированных процессов в данной молекуле, механизм дезактивации TICT-состояния ранее не рассматривался.

Методами нестационарной абсорбционной спектроскопии с фемтосекундным разрешением обнаружено, что динамика дезактивации короткоживущего нефлуоресцентного TICT-состояния зависит от вязкости среды и для маловязких растворителей лежит в пикосекундной области. На основании квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований предложено, что дезактивация TICT-состояния протекает через энергетически доступное коническое пересечение поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного состояний, которому соответствует конформация молекулы со значительным изгибом длинной оси и внеплоскостными искажениями бензотиазолового цикла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V.I. Stsiapura, A.A. Maskevich, V.N. Uversky, e.a. J. Phys. Chem. B, **112** (2008) 15893–15902.
2. V.I. Stsiapura, A.A. Maskevich, S. A. Tikhomirov, O.V. Baganov J. Phys. Chem. A, **114** (2010) 8345–8350.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Features of the reactive oxygen species generation using cationic chlorin photosensitizers

**D.B. Berezin<sup>a</sup>, Ph.K. Morshnev<sup>a,b</sup>, E.A. Venediktov<sup>b</sup>, D.V. Belykh<sup>c</sup>,  
A.V. Kustov<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail: berezin@isuct.ru*

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

<sup>c</sup> *Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

Enhancement of the quantum yield ( $\Phi_{\Delta}$ ) of singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) and other reactive species (ROS) of macroheterocyclic photosensitizers (PS) is one of an important tasks for photodynamic therapy (PDT) optimization. Cationic PSs, containing, particularly, trialkylammonium groups, are of interest as highly versatile drugs for photoinactivation of pathogenic bacteria [1] and tumor cells. For this reason, we have studied [1–3] the features of  $^1\text{O}_2$  generation by cationic derivatives of chlorin  $e_6$  with different number and mutual arrangement of charged groups by means both direct luminescent measurements and chemical traps approach. Good convergence of the results obtained by different methods was demonstrated for all compounds studied, excepting PSs with a close intramolecular arrangement of two cationic groups. Significant increase in  $\Phi_{\Delta}$  values was demonstrated for these compounds using indirect measurements [3].

It has been established that rise in the rate of the trap oxidation is caused by the occurrence of radical reactions involving  $^1\text{O}_2$  and accompanied by the formation of molecular iodine. The stability of tricationic chlorin at photooxidation during  $^1\text{O}_2$  formation was estimated [2]. It was shown that the contribution of this oxidizing agent to the total process of PS photodegradation is estimated as 30%. A detailed discussion of the results will be given in a talk.

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

### REFERENCES

1. A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, E.A. Venediktov, T.V. Kudayarova, S.O. Kruchin, D.B. Berezin. *Dyes Pigm.*, **149** (2018) 553 – 559.
2. E.A. Venediktov, E.Yu. Tulikova, E.P. Rozhkova, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, D.B. Berezin, *Macrocyclics*. **10** (2017) 295 – 300.
3. A.V. Kustov, Ph.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, M.A. Krestyaninov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, et al. *Comp. Rend. Chim.* **25** (2022) 97 – 102.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Spectral-luminescent properties and photochemical activity of amphiphilic chlorins in aqueous microheterogeneous systems

**M.A. Gradova<sup>a</sup>, O.V. Gradov<sup>a</sup>, D.V. Belykh<sup>b</sup>, A.V. Lobanov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Kosygin Street 4, Moscow, 119991, Russia; e-mail: [m.a.gradova@gmail.com](mailto:m.a.gradova@gmail.com)

<sup>b</sup> Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Pervomaiskaya Steet 48, Syktyvkar, 167982, Russia

Chlorophyll derivatives are promising photosensitizers for biomedical applications, such as photodynamic therapy and fluorescent diagnostics, as well as for industrial applications, including photovoltaic energy conversion and photocatalytic wastewater treatment. Most of the above applications require specific forms of photosensitizers, which resist both aggregation and photodegradation, and remain photoactive in aqueous solutions. For this purpose we focused on the aggregation behavior, photophysical properties and photochemical activity of a number of chlorophyll *a* derivatives in aqueous microheterogeneous systems.

In this report we discuss solubilization and photochemical activity of amphiphilic chlorins in different micellar systems depending on the charge and HLB of the two components. We also address polymer binding of chlorin derivatives in solutions, including specific intermolecular interactions with biomacromolecules, such as albumin, and chlorin-containing fluorescent polyelectrolyte complexes. Finally, we consider chlorin-loaded polymer nanoparticles for biomedical applications, chlorin-doped polymer thin films (including ferroelectric ones) with photoinduced antimicrobial activity, and chlorin-modified magnesium silicate microparticles for photodynamic wastewater disinfection and organic pollutant photooxidation.

All the above microheterogeneous systems provide supramolecular regulation of photophysical properties, and hence, control photochemical activity of chlorin-based photosensitizers by determining local parameters of their microenvironment.

This work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FFZE-2022-0009).

### LITERATURE

1. **M.A. Gradova, et al.** J. Porphyrins Phthalocyanines (2022) (in press).
2. **I.V. Loukhina, et al.** Russ. J. Gen. Chem., **91** (2021) 697-706.
3. **M.A. Gradova, et al.** Macrocyclics, **13** (2020) 23-32.
4. **M.A. Gradova, et al.** Mendeleev Commun., **28** (2018) 589-591.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Нитрование тирозина и тирозинильных остатков миоглобина  
под действием видимого света в присутствии рибофлавина  
и нитрита**

**И.И. Степура<sup>a</sup>, С.А. Агейко<sup>a</sup>, В.И. Степура<sup>b</sup>, А.В. Янцевич<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Институт биохимии биологически активных соединений НАН Беларуси,  
бульвар Ленинского комсомола 50, г. Гродно, Беларусь,  
e-mail: scepura@gmail.com*

<sup>b</sup>*Международный государственный экологический институт  
им. А.Д. Сахарова БГУ, ул. Долгобродская 23/1, Минск, Беларусь,  
e-mail: stsiapura@gmail.com*

<sup>c</sup>*Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Академика  
В.Ф. Купревича 5/2, Минск, Беларусь*

Мы показали, что при облучении видимым светом водных растворов рибофлавина (RF) в смеси с метмиоглобином, нитритом и монофенолами происходит нитрование тирозинильных остатков Tyr-104 и Tyr-147 полипептидной цепи миоглобина из сердца лошади. Пептиды, содержащие 3-нитротирозинильные остатки, полученные после гидролиза миоглобина трипсином, определяли по возрастанию их молекулярного веса в сравнении пептидами исходного немодифицированного белка, методом масс-спектрологии. Нитрования остатков триптофана не обнаружено.

При облучении видимым светом водных растворов тирозина (Tyr) или парацетамола (PA) в присутствии RF наблюдается образование дитирозина, а также димеров и олигомеров PA. Установлено, что в данной фотореакции, которая катализируется RF в триплетном состоянии происходит превращение молекулярного кислорода в пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Мы показали, что при облучении видимым светом водных растворов Tyr в смеси с нитритом в присутствии RF в кислой среде (значение pH < 7,0 для растворов) наблюдали образование дитирозина и 3-нитротирозина. Мы предполагаем, что ионы нитрозония, концентрация которых возрастает в кислой среде, взаимодействуют с супероксиданионом или пероксидом водорода с образованием, соответственно, монооксида азота или диоксида азота. Диоксид азота взаимодействует с молекулами Tyr, с тирозинильными остатками белков с образованием 3-нитротирозина или 3-нитротирозинильных остатков макромолекулы белка, соответственно.

Обсуждается возможная роль RF и других природных фотосенсибилизаторов в модификации и повреждении белков и ферментов, при воздействии на организм интенсивного видимого света в присутствии в крови нитритов и нитратов.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Фотосенсибилизатор на основе индотрикарбоцианинового  
красителя**

**М.П. Самцов<sup>а</sup>, Д.С. Тарасов<sup>а</sup>, А.П. Луговский<sup>а</sup>, Е.С. Воропай<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н.Севченко»  
БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail: dmitrij-tarasov@list.ru  
<sup>б</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030  
Минск, Беларусь*

Активное развитие метода фотодинамической терапии (ФДТ) и внедрение его в различные сферы медицинской практики: онкологию, офтальмологию, гинекологию, урологию, стоматологию и др. связано с появлением в последнее время высокоэффективных фотосенсибилизаторов (ФС) и мощных компактных источников светового излучения. ФДТ является малоинвазивным и органосохраняющим методом лечения. Расширение сферы применения ФДТ в онкологии требует высоко активных ФС, с большей глубиной проникновения активирующего его светового излучения в опухолевые ткани, с более высоким индексом накопления фотосенсибилизатора в клетках - мишенях по сравнению с существующими фотосенсибилизаторами.

В значительной степени этим требованиям отвечает разрабатываемый в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ фотосенсибилизатор на основе индотрикарбоцианинового красителя с ковалентно связанным низкомолекулярным полиэтиленгликолем (ПЭГ).

На данном этапе разработаны схема синтеза и лабораторный регламент получения данного ФС. Получена лекарственная форма в виде лиофилизированного порошка, содержащего краситель и глюкозу в соотношении 1:30, разработаны методики контроля количественного содержания активного компонента – красителя в лекарственной форме ФС. Разработаны прототипы аппаратуры для работы с новым фотосенсибилизатором: лазерные и светодиодные источники излучения для ФДТ, лазерный спектрофлуориметр с оптоволоконным коллектором сбора излучения для исследования накопления и диагностических задач.

Методом лазерной контактной спектроскопии исследованы распределение и фармакокинетика накопления *in vivo* индотрикарбоцианинового ФС в органах и тканях экспериментальных животных. Для нескольких перевивных опухолевых штаммов установлена высокая избирательность накопления нового ФС (контрастность накопления 3-7).

В экспериментах с перевивными опухолевыми моделями лабораторных животных оптимизированы условия проведения сеанса ФДТ с ФС на основе индотрикарбоцианинового красителя, исследована его противоопухолевая фотодинамическая активность.





**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Спектральные свойства этиопорфирината хлорида индия**

**А.И. Коптяев<sup>a, b</sup>**

<sup>a</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет  
(ИГХТУ). Шереметевский пр. 7, Иваново, Россия, e-mail: akisuct@gmail.com*

<sup>b</sup>*Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН), ул. Академическая 7,  
г.Нижний Новгород, Россия, e-mail: kopt@ipmras.ru*

Комплексы этиопорфирина с переходными металлами могут быть выделены из нефти в виде смеси изомеров или получены селективно путем конденсации алкилзамещенных пирролов или дипиррометенов и комплексообразования с солями металлов [1]. Спектры поглощения комплексов типичны для порфиринов, содержат две низкоинтенсивные компоненты полосы Q и высокоинтенсивную полосу Core[2].

Тонкие пленки синтезированного комплекса I изомера этиопорфирина с хлоридом индия обладает высокой фоточувствительностью и низкой темновой проводимостью. Соотношение интенсивностей максимумов поглощения полос Q1 и Core индиевого комплекса возрастает при переходе от растворов к тонким пленкам с 1:25.7(хлороформ) до 1:4.4(опт.стекло). Однако, вклад полос поглощения Core и Q (суммарный) в эффективность тонкопленочного фотовольтаического элемента на его основе практически равен (1:1.04).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №20-13-00285.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Г.М. Трофименко, А.С. Семейкин, М.Б. Березин, Б.Д. Березин, Журнал координационной химии, 1996, Т. 22, №6, С.476-480.
2. O.I. Koifman, E.D. Rychikhina, P.A. Yunin, A.I. Koptyaev, Yu.I. Sachkov, G.L. Pakhomov, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 648 (2022) 129284,



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

**Фотофизические свойства 5,10,15,20-тетра(пиридин-3-ил)порфина, хлорина и бактериохлорина на его основе**

**А.В. Любимцев<sup>а</sup>, М.В. Кишалова<sup>а</sup>, К.С. Пухарин<sup>а</sup>, Л.А. Майорова<sup>а,б</sup>,  
А.Н. Громов<sup>б</sup>, О.И. Койфман<sup>а,в</sup>**

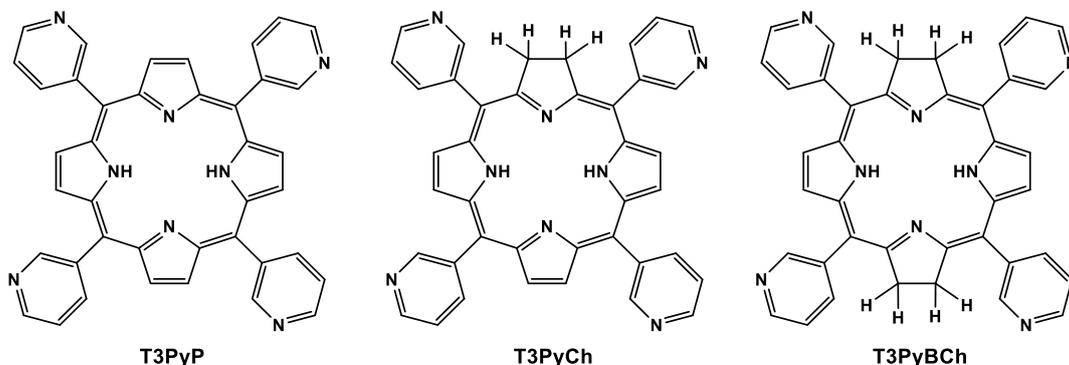
<sup>а</sup> ФГБОУ ВО «ИГХТУ», Шереметевский пр-т, 7, г. Иваново, Россия,  
e-mail: alexlyubimtsev@mail.ru

<sup>б</sup> Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» РАН,  
ул. Вавилова, 40, г. Москва, Россия

<sup>в</sup> ИХР РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, Россия

Порфирины и их аналоги успешно используются в качестве катализаторов, фотокатализаторов, фотосенсибилизаторов для медицины, сенсорных материалов в аналитических системах.

В работе синтезированы и полностью охарактеризованы продукты восстановления 5,10,15,20-тетра(пиридин-3-ил)порфина (**ТЗРyP**) – 5,10,15,20-тетра(пиридин-3-ил)хлорин (**ТЗРyCh**) и 5,10,15,20-тетра(пиридин-3-ил)бактериохлорин (**ТЗРyBCh**).



В рамках решения проблемы формирования nanoархитектур биоактивных соединений порфиринового типа начаты исследования возможности формирования наночастиц синтезированных соединений. Получены первые стабильные наноструктуры **ТЗРyP** путем его контролируемой самоорганизации в слоях на границе раздела воздух-вода и в пленках на твердых подложках.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (20-12-00175), ИГХТУ и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZZW-2020-0008)(синтез порфирина **ТЗРyP**).



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Расчеты структуры и анализ колебательных спектров  
некоторых индолиновых спиропиранов**

**Д.Л. Гладков<sup>а</sup>, Г.А. Гладкова<sup>б</sup>, А.В. Любимов<sup>в</sup>,  
Л.В. Ляшук<sup>а</sup>, Ю.Д. Хамчуков<sup>г</sup>**

<sup>а</sup> УО "Белорусская государственная академия связи", 220114,  
ул. Ф. Скорины, 8, к. 2, Минск, Республика Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

<sup>б</sup> УО «Военная академия Республики Беларусь», 220057, пр. Независимости,  
220, Минск, Республика Беларусь

<sup>в</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 117977, ул.  
Косыгина, 4, Москва, Россия

<sup>г</sup> УО «Витебский государственный медицинский университет», 210009, пр.  
Фрунзе 27, Витебск, Республика Беларусь

Зарегистрированы колебательные спектры фотохромных соединений индолиноспиронафтооксазина (ИСНО) и индолиноспирофенантрооксазина (ИСФО). Методом функционала плотности по программе «Природа» выполнена оптимизация структуры молекул и расчет нормальных колебаний. Были обнаружены четыре стационарные точки, соответствующие различным изомерам ИСНО, разбитые на две пары. Изомеры каждой пары имеют практически одинаковые энергии и структурные параметры и отличаются друг от друга поворотом индолинового фрагмента на 180° относительно пирановой группы. У двух устойчивых изомеров энергия примерно на 900 см<sup>-1</sup> меньше, чем двух других изомеров. Основным различием в строении этих пар изомеров является поворот индолиновой части молекулы вокруг оси, перпендикулярной пирановому фрагменту. Кроме того, длина связи между спиро-атомом углерода и атомом кислорода заметно меньше (1,439 Å), чем у наиболее устойчивого изомера (1,479 Å). Зато длина связи этого углерода с азотом наоборот короче у основного изомера (1,452 и 1,48 Å, соответственно).

На основании расчетов нормальных колебаний и их активности в ИК-спектрах предложена интерпретация полученных колебательных спектров. Определена спектральная область проявления частот колебаний с наибольшим изменением связей спироатом углерода – кислород 700 – 900 см<sup>-1</sup> через которые в возбужденном состоянии, возможно, происходит фотоперестройка спироформы молекул в мероцианиновую форму.

При анализе интенсивностей в ИК-спектрах ИСФО, напыленного на поверхность пластины монокристалла и запрессованного в таблетке KBr, сделан вывод об упорядоченном расположении этих молекул на поверхности, причем углы между фенантрооксазиновым фрагментом и подложкой должны быть малы.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Структура, ароматичность и спектральные свойства  
порфириноидов АВВВ, АВВВ и АВВВВВ типов

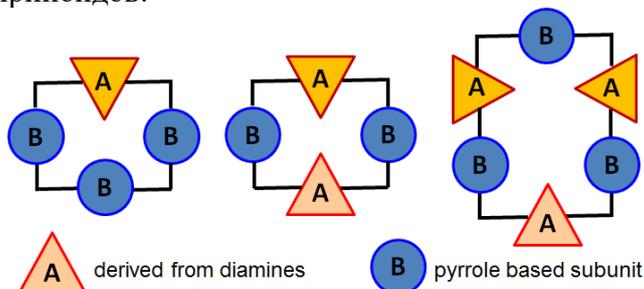
М.К. Исляйкин<sup>a,b</sup>, Е.Н. Иванов<sup>a,b</sup>, Я.Е. Кибирева<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.7, Шереметевский пр., Иваново, Россия 153000

e-mail: islyaikin@isuct.ru

<sup>b</sup>ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», д. 1, Академическая ул., Иваново, Россия 153045

Рассмотрено влияние замещения пирролсодержащих фрагментов остатками ароматических диаминов на строение, ароматичность и оптические свойства порфириноидов:



Показана роль структурных факторов в формировании глобальной ароматичности макрогетероциклических систем.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-579.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Исляйкин М.К., Койфман О.И., Т.Торрес. Гемигексафизазины. Синтез и перспективы применения в качестве новых функциональных материалов. С.270-301. Глава 7 в монографии: Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б. и др. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Под ред. член-корр. РАН О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
2. A.V. Zakharov, M.G. Stryapan, M.K. Islyaikin. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **906** (2009) 56-62.
3. A.A. Otyotov, V.V. Veretennikov, A.P. Merlyan, E.N. Ivanov, Y.E. Filippova, Y.A. Zhabanov, M.K. Islyaikin. Macroheterocycles. **12**(2) (2019) 209-214.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Молекулярная структура и ароматичность свободных  
оснований тетрапиррольных макроциклов**

**Д.В. Кленецкий<sup>а</sup>, Л.Л. Гладков<sup>б</sup>, Н.Н. Крук<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: klen@belstu.by

<sup>б</sup> УО "Белорусская государственная академия связи", 220114,  
ул. Ф.Скорины, 8, к.2, Минск, Республика Беларусь

В докладе обобщаются результаты исследований [1-3] взаимосвязи архитектуры периферического замещения свободных оснований корролов и молекулярной конформации макрогетероцикла в основном синглетном  $S_0$  нижнем возбужденном синглетном  $T_1$  состояниях. Анализируется роль асимметрии макроцикла свободного основания коррола и специфика связи  $C_1C_{19}$  в дипиррольном фрагменте макроцикла.

С помощью модели гармонического осциллятора НОМО [4-5] проанализирована форма контура сопряжения и индекс ароматичности и для двух NH-таутомеров. Показана инверсия ароматичности макроцикла при заселении нижнего триплетного  $T_1$  состояния. Предложенный подход применен для анализа ароматичности других тетрапиррольных макроциклов в нижнем триплетном  $T_1$  состоянии и показано, что для них также выполняется правило Берда инверсии ароматичности.

#### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. М.М. Крук, D.V. Klenitsky, W. Maes. *Macroheterocycles*. **12** (2019) 58 – 67.
2. Н. Н. Крук, Д. В. Кленецкий, В. Маес. *Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика*. **1** (2018) 36–42.
3. М. М. Крук, D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, W. Maes. *J. Porph. Phthal.* **24** (2020) 765 – 774.
4. Л. Л. Гладков, Д. В. Кленецкий, И. В. Вершиловская, Д.В. Птерова, А.С. Семейкин, В. Маес, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.* **88** (2021) 836 – 844.
5. Л. Л. Гладков, Д. В. Кленецкий, И. В. Вершиловская, В. Маес, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.* **89** (2022) 323 – 329.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

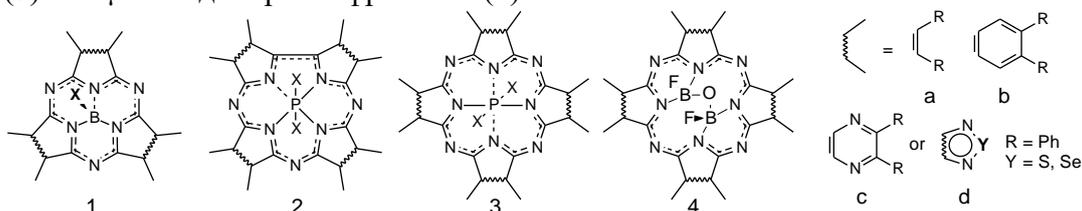
Минск, БЕЛАРУСЬ

Комплексы неметаллов с порфиразиноидами: особенности  
спектрально-люминесцентных свойств

П.А. Стужин, И.А. Скворцов, Д.А. Лазовский,  
С.С. Иванова, А.А. Попов, А.А. Никитин

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, Россия,  
e-mail: stuzhin@isuct.ru

Неметаллы, такие как бор(III) и фосфор(V) могут образовывать прочные комплексы с порфиразиноидами – пиррол-содержащими макроциклами, содержащими мезо-атомы азота в качестве мостиковых атомов. Вследствие маленького атомного и ионного радиуса для этих неметаллов характерно образование комплексов с сокращенным макроциклом – трипиррольным субпорфиразином в случае бора(III) (1) и тетрапиррольным корролазином в случае фосфора(V) (2). Известны и соответствующие порфиразины, содержащие координированный фосфор(V) (3) или  $\mu$ -оксидборный фрагмент (4).



В докладе рассматриваются особенности спектрально-люминесцентных свойств субпорфиразинов бора(III) **1a,c,d**, содержащих пиразиновые или 1,2,5-тиа(селена)диазольные фрагменты, в т.ч. несимметричного строения в сочетании с бензольными кольцами, а также корролазинов фосфора(V) **1a,c**. Показано, что для производных, содержащих на атомах неметаллов 4-амино- и 4-гидроксизамещённые арилокси группы может наблюдаться процесс фотоиндуцированного переноса электрона, что позволяет управлять флуоресцентными и другими фотофизическими свойствами, изменяя кислотность [1-3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-26004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skvortsov, I.; Zimcik, P.; Stuzhin, P. A.; Novakova, V. *Dalton Transactions*, **2020**, 49(32), 11090-11098.
2. Ivanova, S.S., Salnikov, D. S.; Knorr, G.; Ledovich, O.; Sliznev, V.; Kubát, P.; Novakova, V.; Stuzhin, P. A. *Dalton Transactions* **2022**, 51, 1364-1377.
3. Lazovskiy, D. A.; Skvortsov, I., Novakova, V.; Stuzhin, P. A. *Dalton Transactions*, **2022**, DOI: 10.1039/D2DT00307



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Кинетические параметры фосфоресценции синглетного  
кислорода в растворителях, не содержащих водородных  
атомов**

**А.А. Красновский**

*ФИЦ биотехнологии РАН, 119072, Ленинский пр., 33 стр. 2, г. Москва,  
Россия, e-mail: phoal@mail.ru*

Растворители, не содержащие водородных атомов, в которых время жизни синглетного кислорода достигает несколько десятков миллисекунд - исключительно удобная модель для изучения свойств синглетного кислорода, а измерение собственной ИК фосфоресценции синглетного кислорода при 1270 нм является наиболее надежным методом его детектирования. Однако для измерения временных параметров фосфоресценции в этих растворителях необходимо располагать особым оборудованием, которое позволяет регистрировать медленно затухающую фосфоресценцию при малой скорости генерации синглетного кислорода, что связано с серьезными техническими трудностями. В данной работе будет представлен краткий обзор технических параметров установок, которые использовались для изучения этих сред в разных лабораториях. Учет особенностей этих приборов позволил нам сконструировать новые приборы, основанные на применении импульсных диодных лазеров и светодиодов.

Для кинетических измерений фосфоресценции применен метод разрешенного во времени счета фотонов с накоплением сигнала фосфоресценции, возникающего при возбуждении от сотен тысяч лазерных (светодиодных) вспышек. При использовании феналенона в качестве фотосенсибилизатора надежные кинетические кривые получались при средней мощности возбуждения 50-100 мкВт/см<sup>2</sup>. С помощью нового спектрометра измерено время жизни синглетного кислорода в насыщенных воздухом ССl<sub>4</sub>, С6F<sub>6</sub>, фреонах и других средах. Измерены константы скорости тушения синглетного кислорода растворенными триплетными молекулами кислорода и изучен процесс их прямого фотовозбуждения в аэрированных растворах. Предполагается также обсудить другие области применения сконструированного спектрометра для изучения фотодинамических свойств различных пигментов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. **Krasnovsky, A. S. Benditkis, and A. S. Kozlov.** Biochemistry (Moscow), 2019, Vol. **84**, No. 2, pp. 153-163. DOI: 10.1134/S0006297919020068
2. **A. A. Ashikhmin et al.** Biochemistry (Moscow), 2020, Vol. **85**, No. 7, pp. 773-780. DOI: 10.31857/S0320972520070052



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Синтез и спектральные свойства  
гекса(3,6-гексил)гемигексафиазина**

**Я.Е. Кибирева<sup>a,b</sup>, М.К. Исляйкин<sup>a,b</sup>**

*<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр., д. 7, Иваново, Россия 153000*

*e-mail: filippova\_yae@stud.isuct.ru*

*<sup>b</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Академическая ул., д. 1,  
Иваново, Россия 153045*

Гемигексафиазины имеют плоскостное строение макроциклического остова, а внутренний макроцикл содержит 30  $\pi$ -электронов, что отвечает правилу Хюккеля ( $4n+2$ ) [1]. Установлено, что присутствие алкильных заместителей в положениях 3,6-изоиндольных фрагментов фталоцианинов придает им способность к самоорганизации молекул с образованием тонких пленок [2], представляющих интерес в качестве перспективного материала для записи и хранения информации. Поэтому целью настоящей работы является синтез гекса(3,6-гексил)гемигексафиазина (Hhp).

Синтез Hhp проводили взаимодействием 3,6-бис(гексил)фталонитрила и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с добавлением небольшого количества металлического натрия. Целевой продукт экстрагировали тетрагидрофураном через celite, промывали гексаном и метанолом. Выход Hhp составил 21 %.

Соединение охарактеризовано данными электронной, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. В электронном спектре преобладают интенсивные полосы поглощения в УФ (250-350 нм) и видимой (350-550 нм) областях. Возбуждение светом в диапазоне от 400 до 500 нм приводит к широкому спектру флуоресценции с наиболее интенсивной полосой испускания при 580 нм и полосами меньшей интенсивности при 541 и 625 нм. Полученные результаты интерпретированы с применением квантово-химических расчетов, выполненных на уровне DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Оценка ароматичности контуров сопряжения в молекуле Hhp проведена с использованием критерия NICS.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-579.*

**ЛИТЕРАТУРА**

- 1. М.К. Исляйкин, О.И. Койфман, Т. Торрес.** Гемигексафиазины. Синтез и перспективы применения в качестве новых функциональных материалов, Москва, ЛЕНАНД (2019).
- 2. М.Ж. Cook.** The Chemical Record. **2** (2002), 4, 225–236.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Синтез  $\beta$ -замещенных сапфиринов

А.С. Семейкин<sup>b</sup>, Т.В. Любимова<sup>c</sup>, Д.В. Петрова<sup>a,b,c</sup>

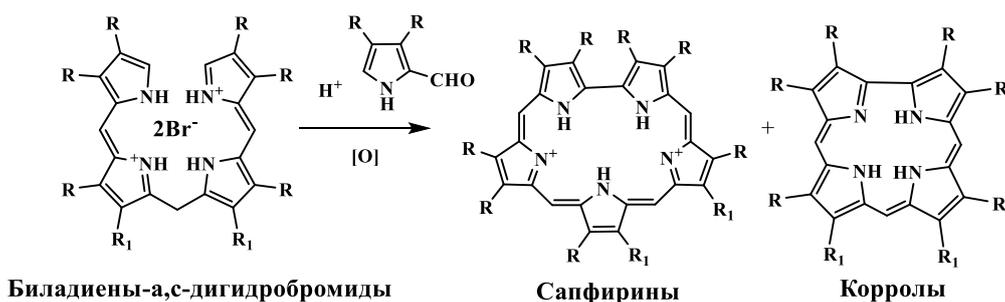
<sup>a</sup> Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, 7 д. Афонино, Нижегородская область, Россия; e-mail: petrovadar@ipmras.ru

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

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

В настоящее время, вопросы синтеза порфириноидов с расширенным координационным центром, представляют особый интерес, связанный с потенциалом их широкого применения в различных областях науки. Одними из перспективных для изучения макроциклов являются сапфирины – пентапиррольные аналоги порфиринов. В первую очередь они интересны своей анион-связывающей способностью, что имеет значительный потенциал, для создания анионных детекторов на их основе. Во-вторых, искаженная структура сапфиринов приводит к значительному изменению оптических свойств и смещению Q-полос в длинноволновую область в электронных спектрах поглощения, что особенно важно при разработке препаратов для ФДТ и ФДИ.

В данной работе посвящена синтезу  $\beta$ -замещенных сапфиринов, с различными периферийными заместителями, в том числе, придающими потенциальную водорастворимость. Синтез проводился двумя методами, как из ранее синтезированных нами биладиенов *a,c*-дигидробромидов, так и минуя стадию выделения биладиенов, непосредственной конденсацией дипирролилметанов с пирролами. В обоих случаях кроме целевых сапфиринов были так же получены и соответствующие корролы.



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

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



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**О критериях стабилизации NH-таутомеров свободных  
оснований корролов**

**Н.Н. Крук<sup>а</sup>, Л.Л. Гладков<sup>б</sup>, Д.В. Кленицкий<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by

<sup>б</sup> УО "Белорусская государственная академия связи", 220114,  
ул. Ф.Скорины, 8, к.2, Минск, Республика Беларусь

Молекулы корролов являются представляют собой сокращенные тетрапиррольные соединения, в макроцикле которых отсутствует один метиновый мостик и два соседних пиррольных кольца соединены  $C_aC_a$  связью. В результате того, что макроцикл корролов содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, в ядре макроцикла находятся три протона. Данные факторы приводят к асимметрии макроцикла, проводящей к тому, что свободные основания коррола всегда существуют в виде конформеров, отличающихся расположением трех протонов – NH-таутомеров, которые могут претерпевать взаимные превращения в основном и возбужденных электронных состояниях. Хотя NH-таутомеры являются изоэлектронными, распределение электронной плотности у них различается, что приводит к формированию существенно отличающихся спектров поглощения и люминесценции NH-таутомеров.

В докладе обсуждаются критерии стабилизации NH-таутомеров: энергетический, ароматический и сольватационный.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. J. Preiß, F. Herrmann-Westendorf, T. H. Ngo, T. Martínez, B. Dietzek, J. P. Hill, K. Ariga, M. M. Kruk, W. Maes, M. Presselt. *J Phys. Chem., A.* 121 (2017) 8614–8624.
2. Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, Л. Л. Гладков, В. Маес. *Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика.* 1 (2019) 20–26.
3. Л. Л. Гладков, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, Д.В. Петрова, А.С. Семейкин, В. Маес, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.* 88 (2021) 836 – 844.
4. Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.* 89 (2022) 455 – 462.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Singlet oxygen production by a pH-responsive photosensitizer based on porphyrin and hydroxyapatite nanoparticles

**M.V. Parkhats<sup>a</sup>, S.V. Lepeshkevich<sup>a</sup>, A.V. Petkevich<sup>b</sup>, A.A. Rogachev<sup>b</sup>,  
S.N. Terekhov<sup>a</sup>, B.M. Dzhagarov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Nezavisimosti Ave, Minsk, Belarus, e-mail: m.parkhats@dragon.bas-net.by*

<sup>b</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of  
Belarus, 36 F. Skoriny Street, Minsk, Belarus*

The rapid development of nanotechnology has stimulated the use of nanoparticles in biology and medicine. One of the promising directions in this area is the development of systems for the delivery of photosensitizers into tumor cells. Unlike other inorganic nanoparticles, hydroxyapatite nanoparticles (HAP), as the main inorganic component of bones and teeth, are highly biocompatible and biodegradable materials. In addition, HAP have pH-dependent solubility providing advantages in delivery and release of photosensitizers in tumor tissues. In the present work, we investigated photophysical properties and photosensitized singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) production by a pH-responsive photosensitizer based on porphyrin and hydroxyapatite nanoparticles. Cationic porphyrin such as 5,10,15,20-tetrakis (4-N-methylpyridyl) porphyrin, TMPyP, was used as photosensitizer. Hydroxyapatite nanoparticles (oval shape) with a particle length <75 nm and a specific volume (29.7- 33.5 ml/g) were synthesized at the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus.

It was shown that interaction of the porphyrin with HAP in water solution at pH 7.6 leads to a red shift and broadening of the absorption bands of the porphyrin and to a transformation of its fluorescence spectra. It was observed that the pH decreasing less than pH 5.0 causes a reverse shift of the absorption bands of the porphyrin, indicating the destruction of the porphyrin-HAP complexes. The  $^1\text{O}_2$  luminescence photosensitized by the porphyrin-HAP complexes in the water solutions was investigated. It was found that the efficiency of  $^1\text{O}_2$  production is decreased up to 10 times upon the complex formation. But the drop of pH to 5.0 leads to increasing in  $^1\text{O}_2$  luminescence, being slightly below the value for free porphyrin. Such changes in  $^1\text{O}_2$  luminescence are in good correlation with the transformation of absorption properties of the porphyrin. Therefore, it can be concluded that at low pH value the porphyrin is released from the complex and its photodynamic activity is restored.

This work was supported by the Foundation of Basic Research of the Republic of Belarus (Grant № F22TURTS-008).



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

## Non-equivalence of $\alpha$ and $\beta$ subunits within human hemoglobin in conformational relaxation and molecular oxygen rebinding

**S.V. Lepeshkevich<sup>a</sup>, I.V. Sazanovich<sup>b</sup>, M.V. Parkhats<sup>a</sup>, S.N. Gilevich<sup>c</sup>,  
B.M. Dzhagarov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave, Minsk 220072, Belarus,  
e-mail: s.lepeshkevich@ifanbel.bas-net.by*

<sup>b</sup>*Central Laser Facility, Research Complex at Harwell, STFC Rutherford Appleton  
Laboratory, Harwell Campus, OX11 0QX, UK*

<sup>c</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, 5  
Academician V. F. Kuprevich Street, Minsk 220141, Belarus*

Picosecond to millisecond laser time-resolved transient absorption spectroscopy was used to study molecular oxygen ( $O_2$ ) rebinding and conformational relaxation following  $O_2$  photodissociation in the  $\alpha$  and  $\beta$  subunits within human hemoglobin in the quaternary R-like structure. Oxy-cyanomet valency hybrids [1] were used as models for oxygenated R-state hemoglobin. An extended kinetic model for geminate  $O_2$  rebinding in the ferrous hemoglobin subunits, ligand migration between the primary and secondary docking site(s), and nonexponential tertiary relaxation within the R quaternary structure, was introduced and discussed. Significant functional non-equivalence of the  $\alpha$  and  $\beta$  subunits in both the geminate  $O_2$  rebinding and concomitant structural relaxation was revealed. For the  $\beta$  subunits, the rate constant for the geminate  $O_2$  rebinding to the unrelaxed tertiary structure and the tertiary transition rate were found to be greater than the corresponding values for the  $\alpha$  subunits. The conformational relaxation following the  $O_2$  photodissociation in the  $\alpha$  and  $\beta$  subunits was found to decrease the rate constant for the geminate  $O_2$  rebinding, this effect being more than one order of magnitude greater for the  $\beta$  subunits than for the  $\alpha$  subunits. Evidence was provided for the modulation of the  $O_2$  rebinding to the individual  $\alpha$  and  $\beta$  subunits within human hemoglobin in the R-state structure by the intrinsic heme reactivity through a change in proximal constraints upon the relaxation of the tertiary structure on a picosecond to microsecond time scale.

### REFERENCE(S)

1. S.V. Lepeshkevich, I.V. Sazanovich, M.V. Parkhats, S.N. Gilevich, B.M. Dzhagarov. *Chem. Sci.*, **12** (2021) 7033–7047.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Поляризационный анализ для оценки связывания  
производных хлорина e<sub>6</sub> с белками сыворотки**

**И.В. Коблов<sup>а</sup>, В.П. Зорин<sup>а</sup>, Д.Б. Березин<sup>б</sup>, А.В. Кустов<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> *Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости 4,  
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: iv.kablov@gmail.com*

<sup>б</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, пр. Шереметевский 7, г. Иваново, Российская Федерация*

Модификация химической структуры и связанное с этим изменение физико-химических свойств молекул фотосенсибилизаторов (ФС) оказывают значительное влияние на процессы их распределения в организме при проведении фотодинамической терапии. Важным фактором, влияющим на фармакокинетику ФС, являются особенности процессов их взаимодействия с транспортными белками плазмы.

В данной работе исследовалась возможность использования флуоресцентных методов для сравнения процессов распределения в сыворотке крови ряда известных и потенциальных ФС: хлорина e<sub>6</sub> (Хл e<sub>6</sub>), (Frontier Scientific, США); диметилового эфира хлорина e<sub>6</sub> (ДМЭ), Белмедпрепараты (Беларусь); иодид 13(1)-N-(2-N, N, N-триметил-аминоэтил) амид, 15(2),17(3)-диметилового эфира хлорина e<sub>6</sub> (АПХл1) и 13(1)-N-метиламид,15(2)-метилового эфир, 17(3)-[1'-(3',8'-диокси-2'-гидроксиметил хиноксалил) метилового эфира] хлорина e<sub>6</sub> (АПХл2), синтезированных в ИГХТУ (Иваново, Россия).

Методом гель-хроматографии установлено, что данные соединения значительно различаются по специфичности связывания с основными транспортными белками сыворотки крови. Исследование степени поляризации флуоресценции ФС показало, что для соединений, связывающихся с сывороточным альбумином, величина степени поляризации меняется незначительно в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$  М -  $2 \cdot 10^{-6}$  М. Для соединений, основными переносчиками которых являются липопротеины, наблюдается эффективная деполяризация флуоресценции при концентрациях выше  $5 \cdot 10^{-7}$  М. Предполагается, что данный эффект обусловлен высокой локальной концентрацией ФС в составе липопротеинов. Вследствие этого, при относительно небольших концентрациях ФС в сыворотке крови возможен эффективный фёрстеровский резонансный перенос энергии. Таким образом, зависимость степени поляризации флуоресценции ФС от их концентрации в сыворотке крови может быть использована для оценки относительного сродства ФС к белкам сыворотки.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

**Перенос энергии в случае комплексов металлофталоцианинов  
с внеплоскостным расположением куркуминовых лигандов**

**В.С. Шершень**

*Беларусь, Минск, Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
e-mail: vitaliy.sergeich@mail.ru*

В настоящей работе представлены результаты исследования эффективности переноса энергии между фталоцианиновым хромофором (донор) и хромофорами куркумина (акцептор), которые химически связаны через центральные атомы металлов циркония (Zr) и гафния (Gf). Спектры поглощения таких комплексов представляют собой суперпозицию спектров поглощения фталоцианина и куркумина. При возбуждении в полосы поглощения фталоцианина в область 350 нм флуоресценция попадает в полосы поглощения куркумина на 450 нм.

При селективном возбуждении доноров и акцепторов определены эффективности переноса энергии. Эффективность переноса энергии ( $E$ ) рассчитывалась по следующей формуле:

$$E = 1 - \frac{F'_D}{F_D},$$

где  $F'_D$  и  $F_D$  – интенсивность флуоресценции донора с акцептором и без него соответственно.

Вещество	Растворитель	E, %
Zr-Pc-(Curc) <sub>2</sub>	дихлорметан	66
	толуол	35
Gf-Pc-(Curc) <sub>2</sub>	дихлорметан	64
	толуол	40

Таблица 1.

В таблице 1 указана эффективность переноса энергии в комплексах металлофталоцианинов с внеплоскостным расположением куркуминовых лигандов.

Резюмируя, отметим, что наличие переноса энергии в совокупности с фотостабильностью исследуемых комплексов предполагает перспективность дальнейшего исследования данных веществ как кандидатов для создания фотовольтаических устройств.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Исследование фотофизических и спектральных характеристик  
тетракарбоксифенилпорфиринов**

**А.Ю. Ильин**

*Беларусь, Минск, Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
e-mail: lnjiinwo100@mail.ru*

Одним из высокотехнологичных методов лечения онкологических заболеваний является фотодинамическая терапия. Наиболее перспективными веществами для использования в качестве фотосенсибилизаторов представляются комплексы металлпорфиринов.

В данной работе представлены результаты исследования спектральных и фотофизических характеристик 4-карбоксифенил порфирина ( $H_2$ -ТСРР); и его металлокомплекса с ионами  $Zn(II)$ .

Максимальная полоса в спектре поглощения  $H_2$ -ТСРР расположена при 419 нм, а максимумы полос в спектре флуоресценции расположены при 652 и 720 нм. Измерены основные фотофизические параметры для  $H_2$ -ТСРР: время жизни флуоресценции составляет  $10,0 \cdot 10^{-9}$  с, а квантовый выход – 0,085. Измерения квантовых выходов были выполнены относительным методом. В качестве стандартного образца для определения квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции использовался раствор  $Zn$ -тетрафенилпорфирина в толуоле с известным квантовым выходом флуоресценции, равным 0,03. Аналогичные параметры для  $Zn$ -ТСРР имеют следующие значения: время жизни флуоресценции составляет 2,2 нс, квантовый выход флуоресценции – 0,033, а квантовый выход фосфоресценции – 0,0028 при длительности  $26,8 \cdot 10^{-3}$  с.

В заключение отметим, что вышеуказанные вещества, учитывая их спектральные и фотофизические характеристики, представляются перспективными для создания супрамолекулярных комплексов для применения в фотодинамической терапии.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Фоточувствительные материалы на основе серебряных  
нанопроволок, модифицированных тетрапиррольными  
соединениями**

**Е.В. Китушина<sup>а,б</sup>, Е.П. Кожина<sup>а,в</sup>, С.А. Бедин<sup>а,в</sup>, А.В. Лобанов<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет, ул. Кибальчича, 6, 129164 Москва, Россия, e-mail: [ekat\\_kit@mail.ru](mailto:ekat_kit@mail.ru)

<sup>б</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, 119334 Москва, Россия

<sup>в</sup>ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский просп., 53, 119991 Москва, Россия

В настоящее время тетрапиррольные соединения (природные хлорофиллы, порфирины, фталоцианины) активно используются для модификации неорганических наноматериалов. В настоящей работе получен гибридный материал на основе алюминиевого комплекса сульфированного фталоцианина  $AlOHPcS_4$  и серебряных нанопроволок.

Новый материал охарактеризован методами оптической микроскопии, УФ- и ИК-спектроскопии, спектрофлуориметрии, а также спектроскопией комбинационного рассеяния света (КР) и SERS (англ. - усиленное поверхностно КР). Были измерены спектры КР и SERS при разной мощности источника. Показано, что спектры КР и SERS, снятые при малой мощности, равной 0.017 мВт, идентичны. Однако наблюдалась обратная ситуация при снятии SERS-спектра при большей мощности лазера, равной 1.7 и 17 мВт. Несмотря на то, что все характерные пики  $AlOHPcS_4$ , присутствующие в спектрах КР, сохраняются и в спектрах SERS, происходит перераспределение интенсивностей пиков, характерных для колебаний бензольного кольца и пиррольного фрагмента в области 1340 и 1600  $cm^{-1}$ . Наблюдаемые закономерности в спектральных свойствах гибридного материала позволяют сделать выводы о свойствах хромофорной системы фталоцианина в связанном с металлической поверхностью состоянии.

Работа выполнена по тематике научных исследований новых лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей в рамках реализации программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030": "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов".



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Спектральные и электрические свойства комплексов  
триизоиндодиметена

А.И. Коптяев<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
(ИГХТУ). Шереметевский пр. 7, Иваново, Россия, e-mail: akisuct@gmail.com

<sup>b</sup>Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН), ул. Академическая 7,  
г.Нижний Новгород, Россия, e-mail: kopt@ipmras.ru

Триизоиндодиметен (ТИДМ) представляет собой трехзвенный нециклический продукт конденсации фталимида с ацетатами металлов (Рис.1, 1). Данное соединение и его комплексы с различными металлами и бором получены нами впервые, их состав и строение подтверждали масс-спектрами, а также спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  (для соединения 2) и  $^{13}\text{C}$  [1].

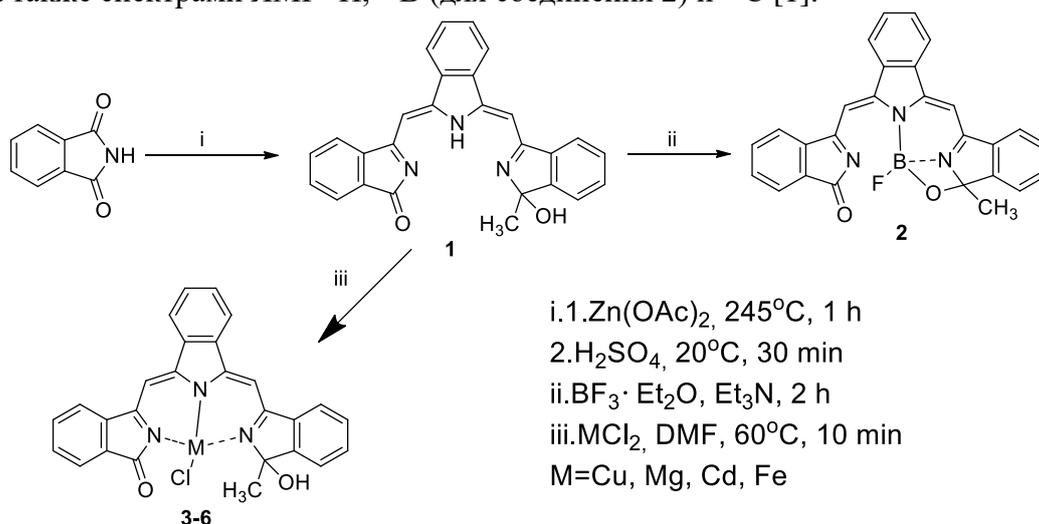


Рисунок 1. Схема реакций синтеза и комплексообразования ТИДМ.

Методом термовакуумного осаждения удалось получить тонкие пленки только комплексов цинка, бора и безметалльного лиганда. Эти пленки обладают фотопроводимостью при освещении симулятором солнечного света. В связи с невозможностью вакуумной сублимации, пленки комплексов переходных металлов получали растворными методами. Измерены спектры поглощения в ИК, видимом и ближнем УФ диапазоне, проводимость и фотопроводимость.

ЛИТЕРАТУРА

А.И. Коптяев, Т.А. Румянцева, Д.В. Тюрин, В.Е. Майзлиш, В.В. Александрыйский, Н.Е. Галанин, Журнал органической химии, 2021, Т. 57, №10, С. 1420-1428



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Спектральные свойства новых комплексов кремния с  
порфиразином и корролазином

Е.Д. Рычихина, С.С. Иванова

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: katyarychikhina@gmail.com

Корролазин – тетрапиррольное соединение, являющееся сокращенным аналогом порфирина. Отсутствие одного мезо-атома азота в структуре корролазина приводит к значительному изменению спектральных и физико-химических свойств в сравнении с порфиразином. Сильное поглощение корролазинов в видимой области делает возможным их исследование в областях органической фотовольтаики и фотодинамической терапии (ФДТ) рака [1].

В данной работе впервые получены Si(IV) комплексы с (трет-бутил)октафенилзамещенными корролазином SiPh<sub>8</sub>Cz и порфиразином SiPh<sub>8</sub>Pz (рис. 1). Все соединения охарактеризованы с помощью спектральных методов анализа (ЭСП, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР). Обсуждается влияние «сжатия» макроциклического лиганда на фотофизические, фотохимические, а также кислотно-основные свойства Si(IV) комплексов, изученные методом спектрофотометрического титрования. Все комплексы показывают низкую флуоресценцию (Φ<sub>F</sub> до 0,03); в отличие от Si(IV) порфиразинов, SiPh<sub>8</sub>Cz проявляет высокую способность к генерации синглетного кислорода (Φ<sub>Δ</sub>=0,76).

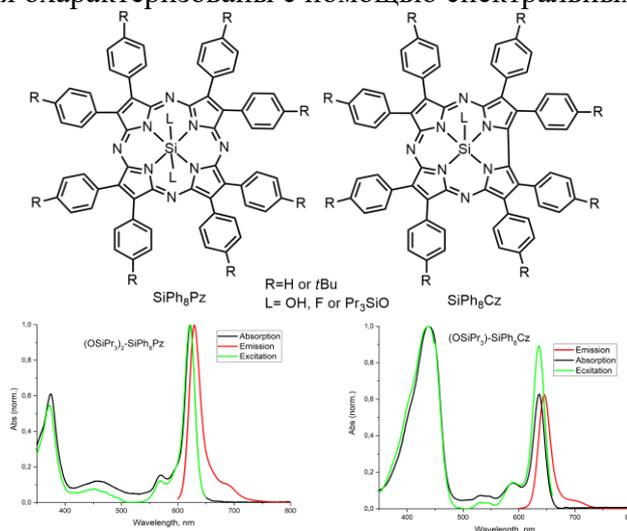


Рис. 1 – Структуры Si(IV) комплексов; ЭСП, флуоресценции и возбуждения флуоресценции октафенилзамещенных комплексов порфирина и корролазина.

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

ЛИТЕРАТУРА

X.-F. Zhang. Coord. Chem. Rev., 285 (2015) 52-64.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Использование цикла Ферстера для анализа кислотно-  
основных характеристик тетрапиррольных соединений в  
нижнем возбужденном  $S_1$  состоянии**

**А. М. Сохибова, Н.Н. Крук**

*УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006, ул.  
Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: anarhan.soxibova@bk.ru*

В докладе представлены результаты исследования кислотно-основных равновесий порфиринов с различной архитектурой периферического замещения в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях с использованием цикла Ферстера и методов спектрофлуорометрического титрования. Направление и величина изменения  $pK_a$  при заселении нижнего возбужденного синглетного  $S_1$  состояния существенно зависят от электронных и структурных факторов [1]. Для соединений с последовательно изменяющейся молекулярной структурой изменение величины  $pK_a$  должны отражаться верно, но наличие конформационной релаксации при протонировании требует проверки применимости допущения равенства энтропии активации в основном и возбужденном состояниях.

Для 21- $CH_3$ ,23-Н-октаэтилпорфирина, который характеризуется минимальными структурными изменениями при образовании монопротонированной формы, экспериментально установлено, что величины  $pK_a$  в основном и возбужденном состояниях равны [2]. В тоже время оценка по циклу Ферстера  $\Delta pK_a = -1,8$ . Расхождение объяснено нарушением приближения равенства энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  и основном  $S_0$  состояниях. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла  $\Delta S^\ddagger$  в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии уменьшается на  $49 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , а энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$  соответственно уменьшается на  $14,4 \text{ кДж моль}^{-1}$ , что указывает на энтальпийно-энтропийную  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  компенсацию при протонировании ядра макроцикла.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Сохибова А. М., Крук Н. Н. Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. **1** (2021) 25–30.
2. Крук Н. Н. Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. **2** (2022) 150–155.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Роль растворителя в формировании спектрально-  
люминесцентных характеристик свободных оснований  
корролов**

**А.Ю. Шакель<sup>а</sup>, А.М. Сохибова<sup>а</sup>, Д.В. Петрова<sup>б,в</sup>, А.С. Семейкин<sup>в</sup>,  
Н.Н. Крук<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: a.shakel@mail.ru

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

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

В докладе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик свободных оснований и протонированных форм двух королюв, замещенных в С<sub>7</sub>-положениях макроцикла алкильными группами [1]. Исследованные соединения различаются архитектурой периферического замещения, которая позволяет управлять размерами ядра макроцикла через изменение длины связи С<sub>1</sub>С<sub>19</sub> в дипиррольном фрагменте посредством введения заместителей в положения С<sub>2</sub> и С<sub>18</sub>. Изучена роль природы растворителя в формировании спектрально-люминесцентных характеристик. Установлено, что свободные основания королюв обнаруживают слабую сольватохромную зависимость, обусловленную универсальными взаимодействиями при сольватации. Обнаружено, что квантовый выход флуоресценции в апротонных растворителях выше, чем в протонном растворителе этаноле. При этом величина сдвига Стокса не изменяется, что указывает на отсутствие существенных различий в конформационной релаксации макроцикла при заселении S<sub>1</sub>-состояния. Наблюдаемая картина объяснена смещением NH-таутомерного равновесия в сторону стабилизации длинноволнового таутомера T1.

#### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

#### **ЛИТЕРАТУРА**

**Шакель А. Ю., Сохибова А. М., Петрова Д. В., Семейкин А.С., Крук Н. Н.** Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. **2** (2022) 36–42.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

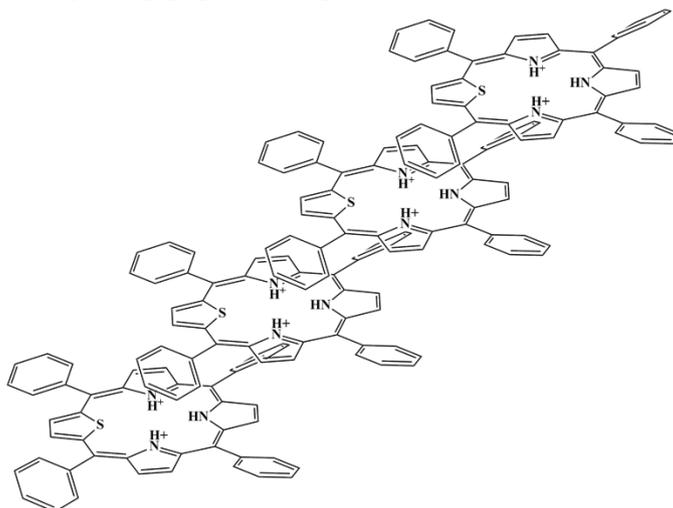
Минск, БЕЛАРУСЬ

## Формирование J-агрегатов 21-тиазамещенных водорастворимых тетраарилпорфиринов

А.Д. Мельник, Н.Н. Крук

УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006, ул.  
Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: alex.mel.am99@gmail.com

В докладе представлены результаты исследования процессов формирования J-агрегатов 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в подкисленных водных растворах и измерены их спектрально-люминесцентные характеристики, которые определяются экситонными взаимодействиями. Определено число когерентно взаимодействующих мономерных молекул порфирина в агрегате  $n=3,7$ .



Впервые обнаружена фотоллабильность J-агрегатов порфиринов: при фотовозбуждении J-агрегатов в полосу поглощения при 503 нм они разрушаются до мономерных дважды протонированных молекул. Процесс фотомономеризации является обратимым, при хранении раствора в темноте вновь стабилизируются J-агрегаты.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

### ЛИТЕРАТУРА

А. Д. Мельник, Т. С. Жебит, А.Б. Крылов, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр. **89** (2022) 177–183.



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Спин-орбитальные взаимодействия в 21-тиазамещенных  
тетраарилпорфиринах**

**И.В. Вершиловская, Т.С. Жебит, А.Д. Мельник, Н.Н. Крук**

*УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: vi\_va@tut.by*

В докладе обобщаются результаты исследования спин-орбитальных взаимодействий в моно-тиазамещенных тетраарилпорфиринах. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, и гидрофильных 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в растворах при температуре 293 К [1-2]. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана обсуждена природа спектральных сдвигов полос поглощения при гетерозамещении.

Впервые показано, что тушение флуоресценции гетеропорфиринов обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома, в качестве которого выступает гетероатом тиофенового кольца, причем спин-орбитальные взаимодействия являются доминирующими и определяют изменение флуоресцентных характеристик.

Впервые установлено, что многоцентровые возмущения на периферии и в ядре макроцикла приводят к модулированию спин-орбитального взаимодействия, которое проявляется в изменении эффективности тушения флуоресценции гидрофильных производных по сравнению с гидрофобными аналогами.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр. **87** (2020) 181–188.
2. Т. С. Жебит, А. Д. Мельник, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр. **89** (2022) 35 – 42.



2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Новые катионные фталоцианины для медицинских  
применений

Д.А. Бунин<sup>а</sup>, А.Г. Мартынов<sup>а</sup>, Р.А. Акасов<sup>б</sup>, Е.А. Сафонова<sup>а</sup>,  
Ю.Г. Горбунова<sup>а,с</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>а,с</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, e-mail: bunin\_dm@mail.ru

<sup>б</sup>ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова,  
Россия, Москва, ул. Трубецкая, 8 стр. 2.

<sup>с</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Россия, Москва, Ленинский пр., 31;

В работе впервые реализовано превращение карбонильных производных фталонитрилов в аминопроизводные при помощи триацетоксиборгидрида натрия — доступного мягкого восстановителя [1].

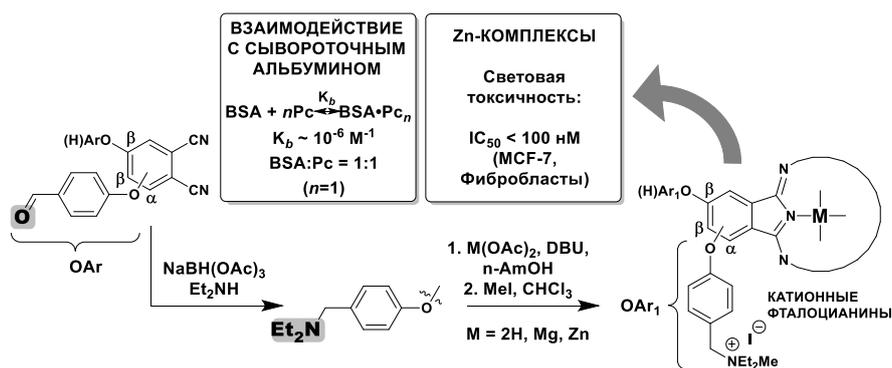


Рис. 1. Схема синтеза новых фталоцианинов.

При помощи разработанной стратегии были получены новые тетра- и окта-замещенные катионные фталоцианины (Рис. 1) [2]. Обнаружены высокие квантовые выходы синглетного кислорода для полученных комплексов в DMSO (0.25 – 0.90) и умеренная растворимость в воде. Комплексы цинка показали высокую световую цитотоксичность ( $IC_{50} < 100 \text{ нМ}$  для MCF-7 и фибробластов).

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Afanasyev, et al. Chem. Rev., **119** (2019) 11857 – 11911.
2. D. Bunin, et al. Dyes Pigm., **207** (2022) 110768.

Научное издание

**2-Й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ И ФОТОХИМИИ  
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Программа и тезисы докладов

В авторской редакции

Ответственный за выпуск Е.О. Черник

Компьютерная верстка Н.Г. Грода

Подписано в печать 11.10.2022. Формат 60×84 1/8.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 2,24. Уч.-изд. л. 2,31.

Тираж 40 экз. Заказ 310.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,

изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

