

Рис. S1. ^1H -ЯМР-спектр (9-флуоренил)-метоксикарбонилазида (FmocN_3) (80 МГц, CDCl_3).

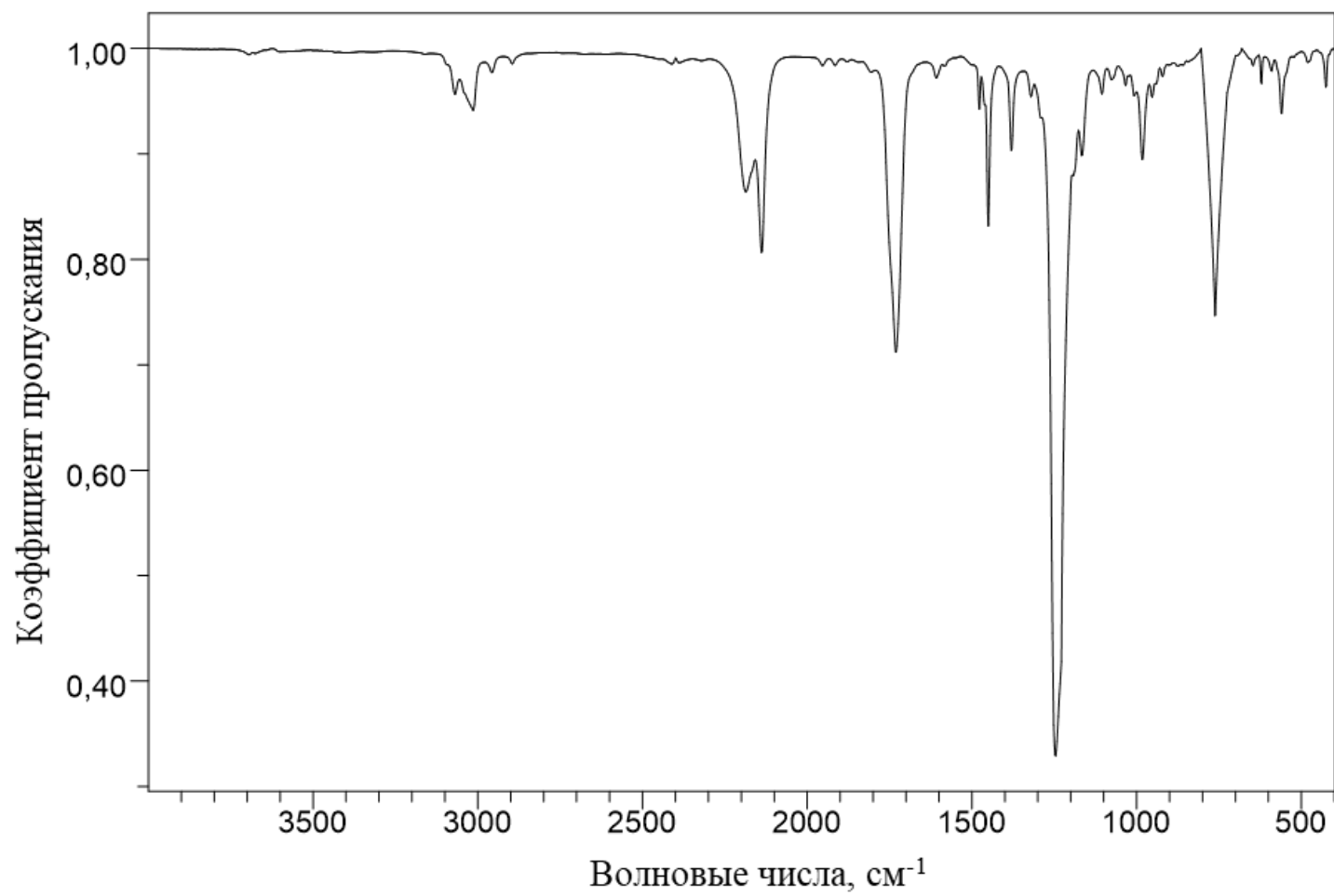


Рис. S2. Результат ИК-спектроскопического анализа 1%-ного раствора (9-флуоренил)-метоксикарбонилазида (FmocN_3) в CHCl_3 в кювете диаметром 0.28 мм и диапазоне 4000–400 cm^{-1} .

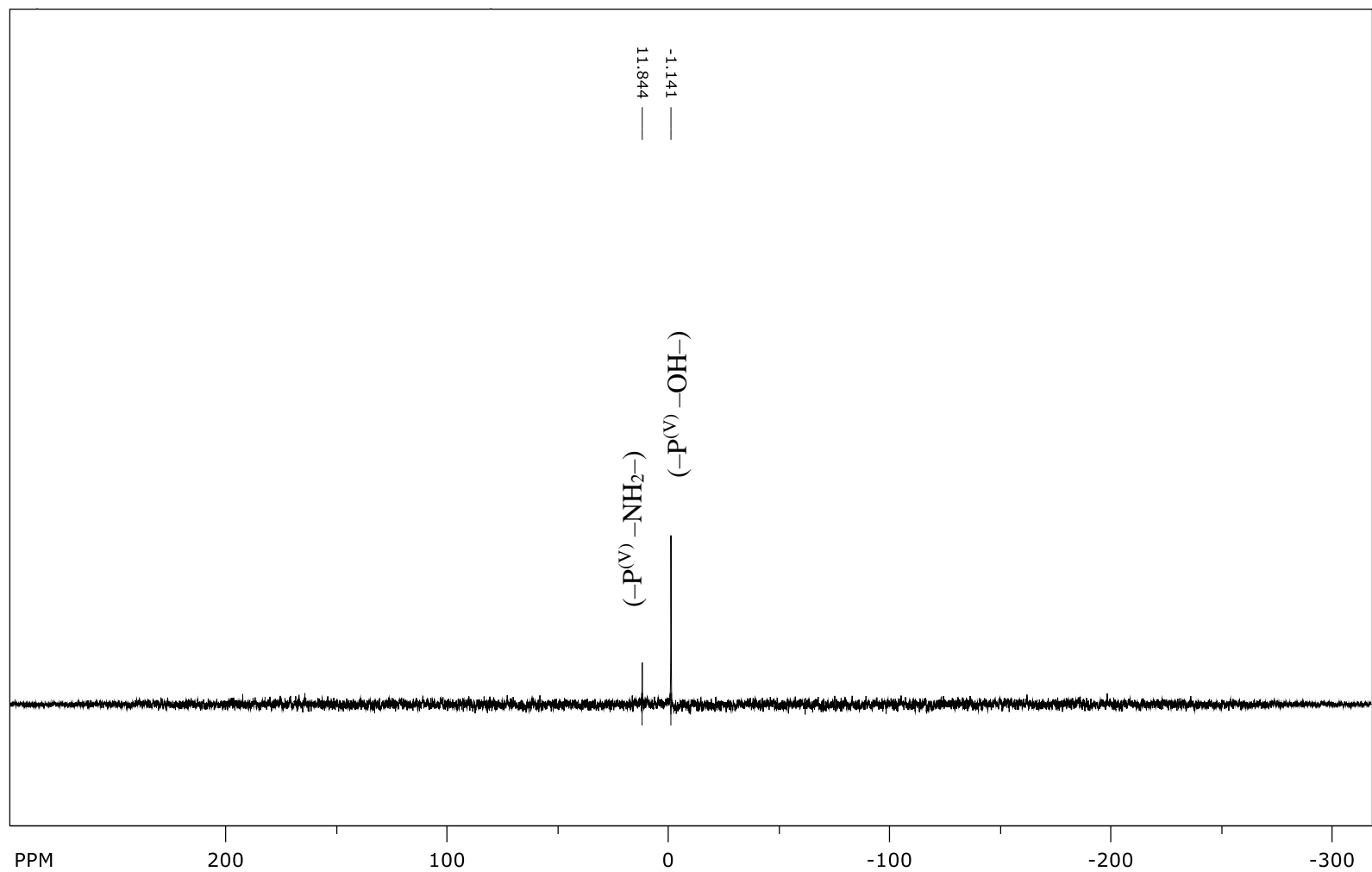
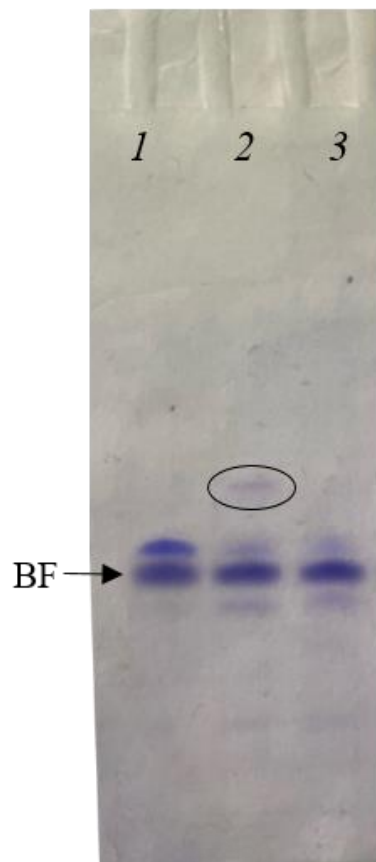


Рис. S3. ^{31}P -ЯМР-спектр гексатимидилата $\text{T}_5(-\text{P}^{(\text{V})}-\text{NH}_2-)\text{T}$ (30 МГц, H_2O).

(a)



(б)

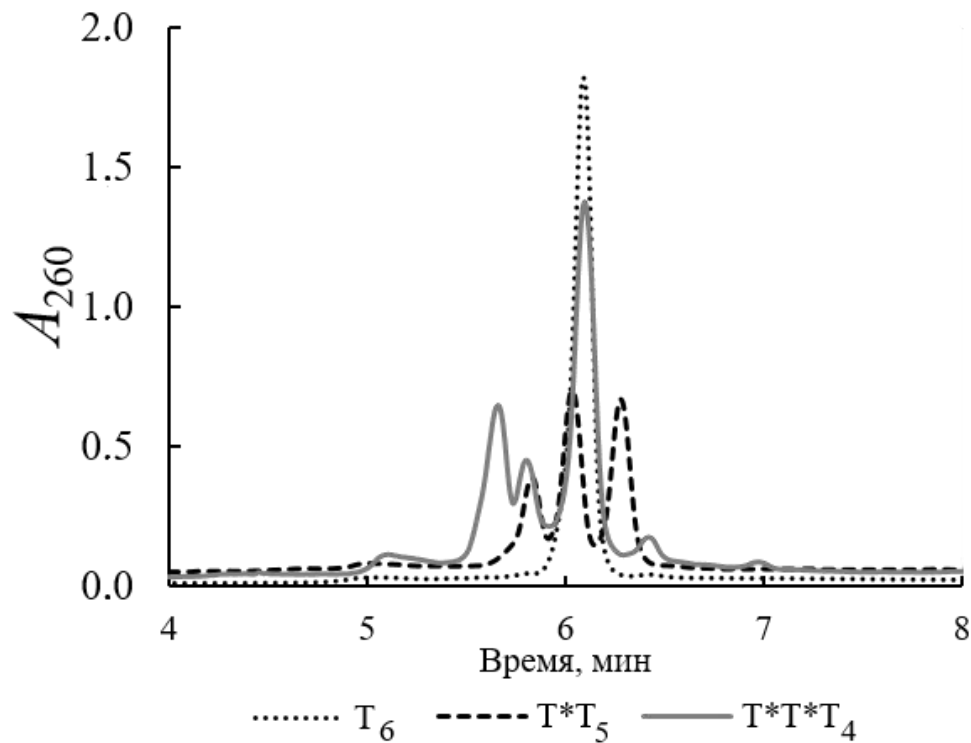


Рис. S3. (a) ПААГ-электрофорез в денатурирующих условиях (8 М мочеви́на, 89 мМ Трис-боратный буфер, pH 8.3) реакционных смесей амидофосфатных ON, полученных по протоколу для синтеза фосфорилгуанидиновых олигонуклеотидов (табл. 1): 1 – T_6 , 2 – T^*T_5 , 3 – $T^*T^*T_4$ (овалом выделен мономодифицированный амидофосфат гексатимидилата); (б) профиль элюции в градиенте концентрации ацетонитрила 0–30% за 15 мин.

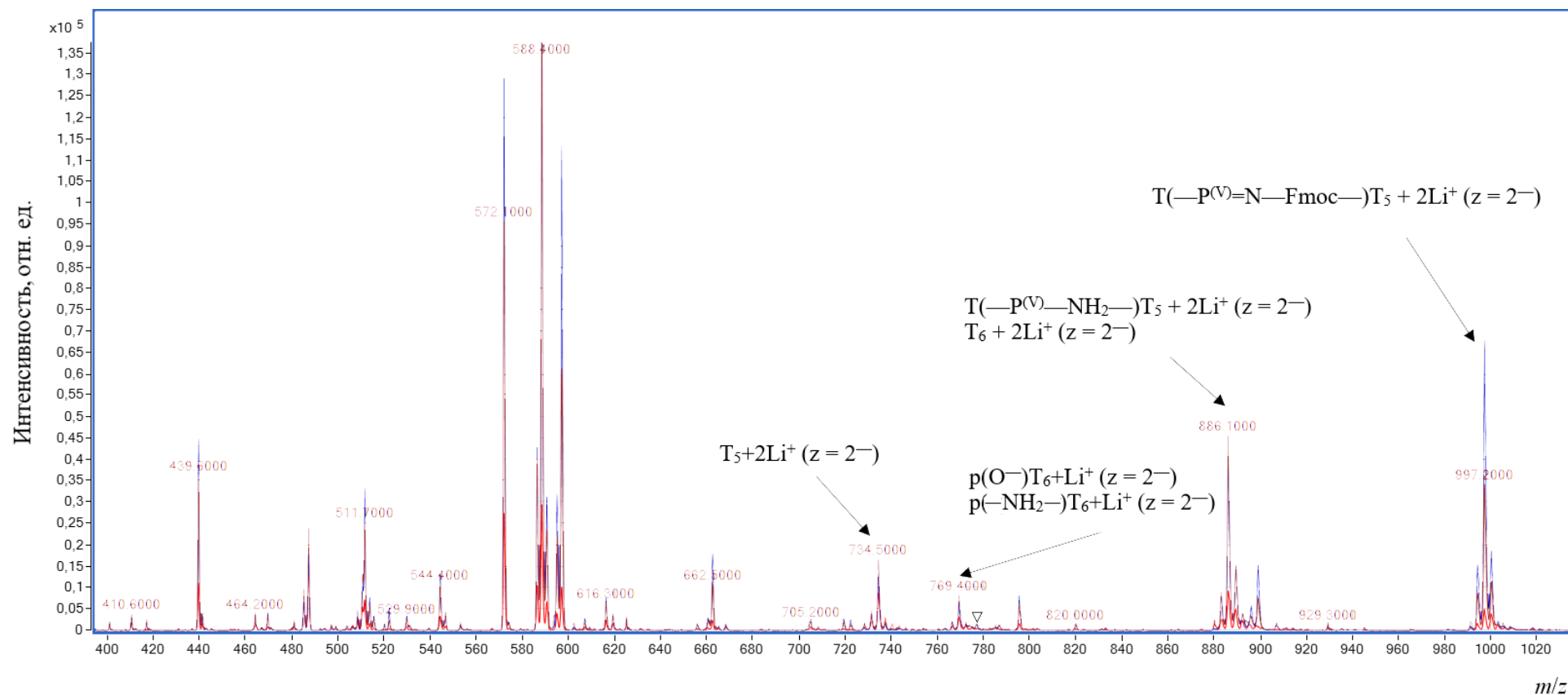


Рис. S4. Результат ESI-MS-анализа в режиме регистрации отрицательных ионов для реакционных смесей гексатимидилатов с одной межнуклеозидной P-NH₂-модификацией, полученных с использованием 0.25 М концентрации FmocN₃ и трех временных точек (15, 30, 45 мин) в процессе окисления по реакции Штаудингера.

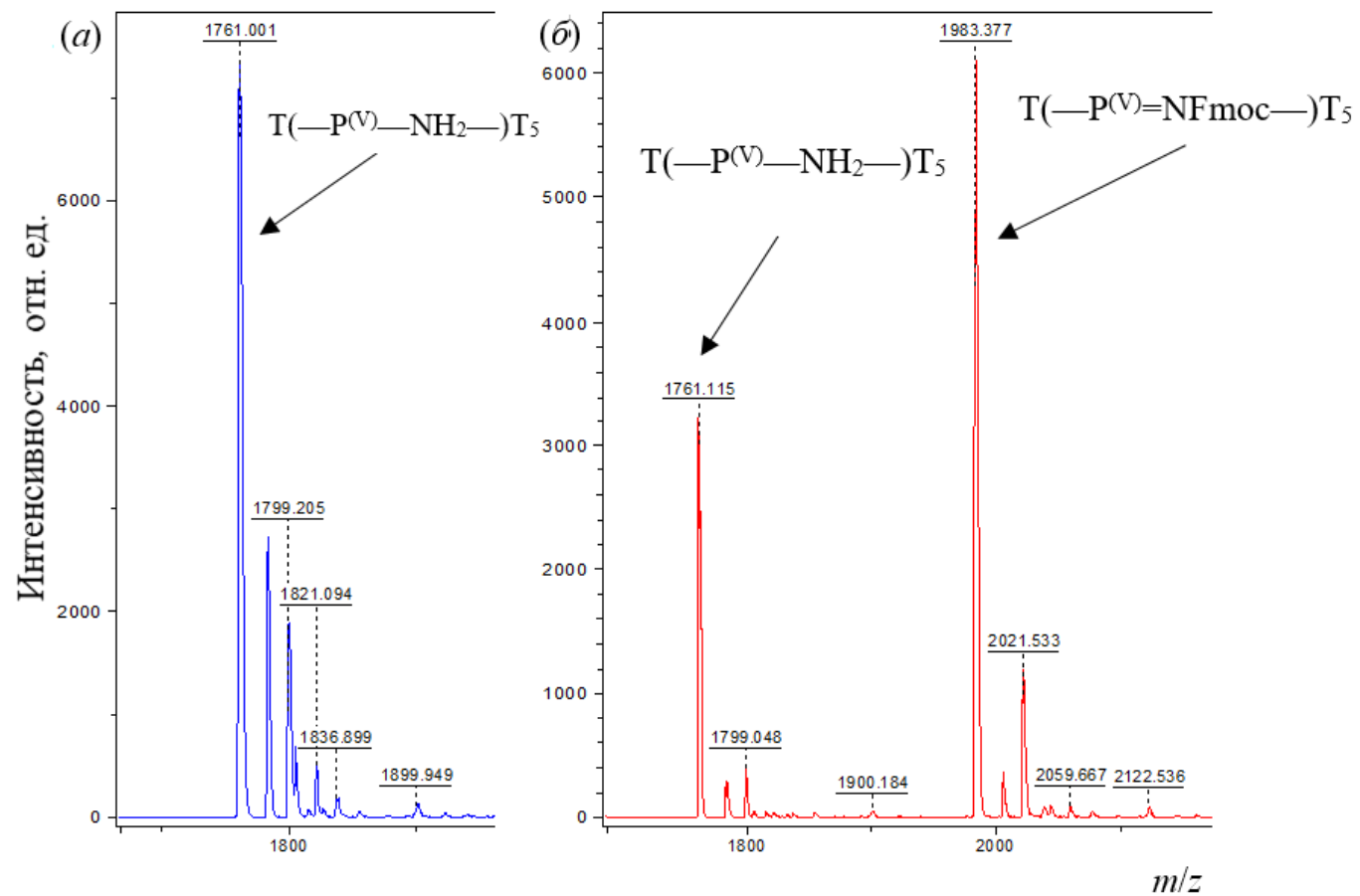


Рис. S5. Результат MALDI-TOF-MS-анализа (а) – хроматографического пика 3 (рис. 2 основной статьи), m/z (теор) = 1761.3, (б) – хроматографического пика 4 (рис. 2 основной статьи), m/z (теор) = 1761.3 и 1983.4.

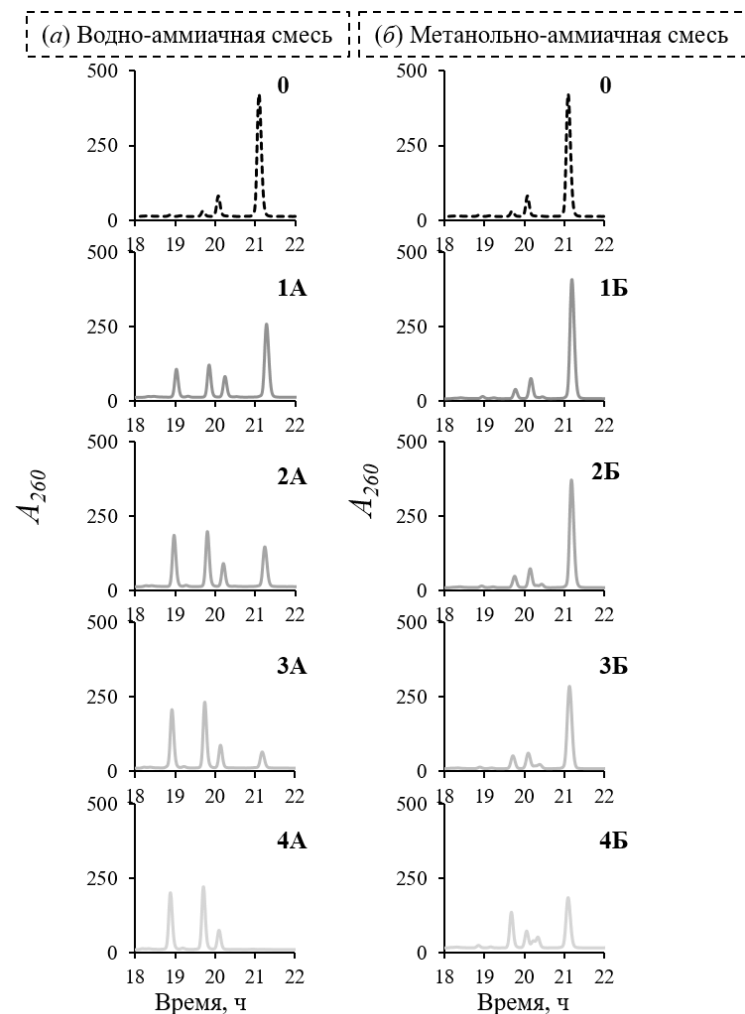


Рис. S6. Результаты хроматографического анализа с помощью офВЭЖХ реакционных смесей гексатимидилатов (T^*T_5), полученных по разработанному протоколу (табл. 2 основной статьи) и подвергшиеся дополнительному щелочному деблокированию при нагревании до 56°C водно-аммиачной смесью (а) и метанольно-аммиачной смесью (б) в течение 1 ч (1А и 1Б), 3 ч (2А и 2Б), 5 ч (3А и 3Б), 23 ч (4А и 4Б) для оценки устойчивости $(-P^{(V)}-NH_2-)$ -связи к деблокирующим смесям. Градиент концентрации ацетонитрила 0–30% за 30 мин. Нулевой точкой выступает состав реакционной смеси после двух часов деблокирования метанольно-аммиачной смесью при 25°C .

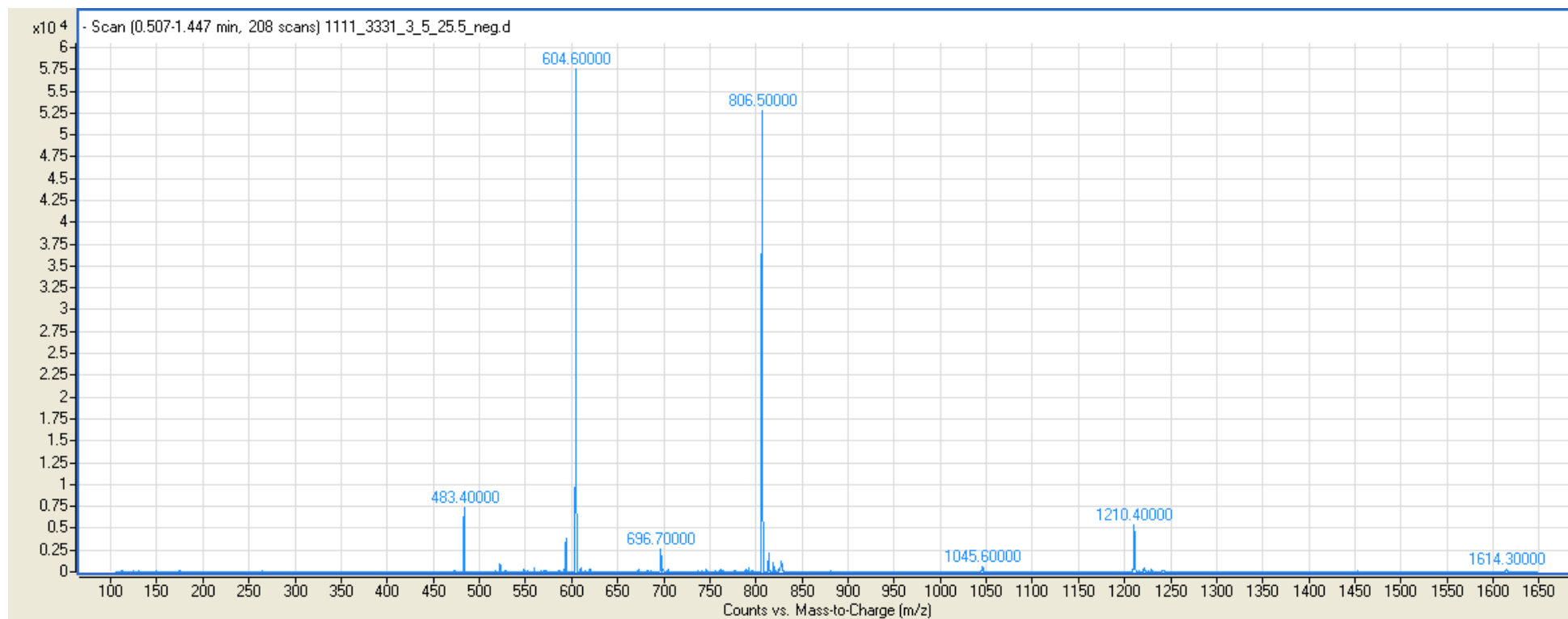


Рис. S7. Типичный результат ESI-MS-анализа в режиме регистрации отрицательных ионов для олигодезоксирибонуклеотида CGGTAGCT с двумя ($-P^{(V)}-NH_2-$)-группами, полученного после деблокирования метанольно-аммиачной смесью (18 ч, 25°C) и очистки ПААГ-электрофорезом. $m(\text{теор}) = 2423.7$ г/моль, $m(\text{эксп}) = 2422.8$ г/моль.

CPG с $T(-P(V)=N-Fmoc-)T_5$,
полученный по
разработанному протоколу

Обработка 2% DBU
в CH_3CN

Обработка 9% H_2O
в ТГФ

- 1) детритилирование
- 2) кэпирование и детритилирование
- 3) окисление и детритилирование
- 4) кэпирование, окисление и детритилирование
- 5) окисление, кэпирование и детритилирование

- 1) детритилирование
- 2) кэпирование и детритилирование
- 3) окисление и детритилирование
- 4) кэпирование, окисление и детритилирование
- 5) окисление, кэпирование и детритилирование

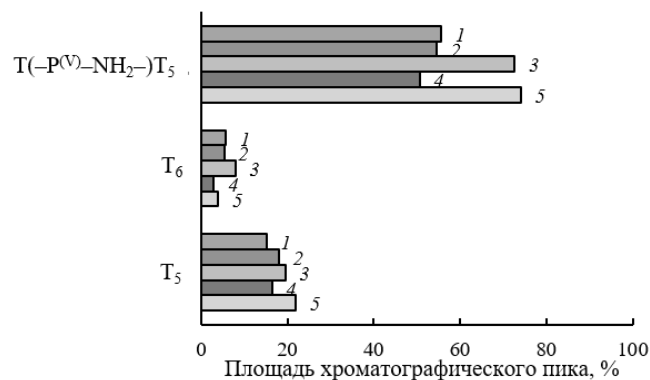
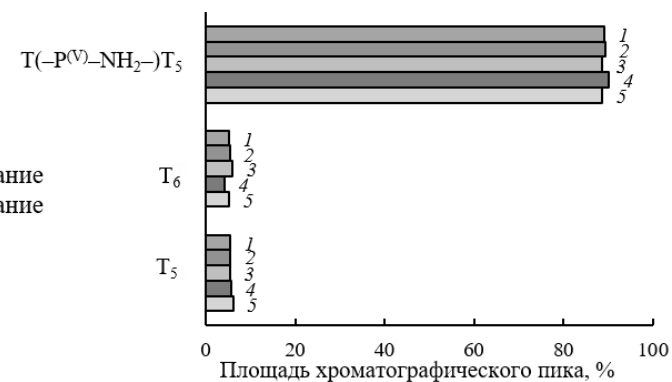


Рис. S8. Схема эксперимента по оценке влияния отдельных стадий стандартного амидофосфитного синтеза олигодезоксирибонуклеотидов на устойчивость $(-P^{(V)}-NH_2-)$ -связи. Оценку влияния проводили по данным офВЭЖХ.

Таблица S1. Результаты термодинамического анализа бисмодифицированных олигонуклеотидов в составе комплементарного комплекса M₈/N₈ при разных значениях ионной силы раствора

| Шифр ON | 1 M NaCl | | | | 0.1 M NaCl | | | | 0.01 M NaCl | | | |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------|
| | ΔH° , ккал/моль | ΔG°_{37} , ккал/моль | T _{пл} , °C | ΔT , °C | ΔH° , ккал/моль | ΔG°_{37} , ккал/моль | T _{пл} , °C | ΔT , °C | ΔH° , ккал/моль | ΔG°_{37} , ккал/моль | T _{пл} , °C | ΔT , °C |
| N ₈ | -50.5 ± 0.3 | -7.4 ± 0.1 | 39.0 ± 0.3 | | -51.6 ± 0.3 | -6.5 ± 0.1 | 33.6 ± 0.2 | | -43.8 ± 1.4 | -5.1 ± 0.1 | 23.2 ± 0.1 | |
| (1) N _(1*6*1) | -52.4 ± 0.9 | -7.3 ± 0.1 | 37.9 ± 0.2 | -1 | -47.8 ± 0.2 | -6.6 ± 0.1 | 34.0 ± 0.2 | 0 | -44.6 ± 0.9 | -5.3 ± 0.1 | 22.5 ± 0.1 | -1 |
| (2) N _(1*6*1) | -52.1 ± 0.9 | -7.1 ± 0.1 | 37.1 ± 0.2 | -2 | -50.8 ± 1.9 | -6.3 ± 0.1 | 31.9 ± 0.2 | -2 | -37.6 ± 1.1 | -4.9 ± 0.1 | 22.3 ± 0.1 | -1 |
| N _(6*1*1) | -48.3 ± 0.9 | -7.1 ± 0.1 | 36.9 ± 0.2 | -2 | -47.3 ± 1.4 | -6.5 ± 0.1 | 33.4 ± 0.2 | 0 | -43.5 ± 1.1 | -5.0 ± 0.1 | 23.9 ± 0.1 | 1 |
| N _(4*1*3) | -48.3 ± 1.9 | -6.8 ± 0.1 | 35.3 ± 0.5 | -4 | -54.6 ± 0.5 | -6.2 ± 0.1 | 31.0 ± 0.2 | -3 | -48.1 ± 0.2 | -5.1 ± 0.1 | 23.8 ± 0.0 | 1 |