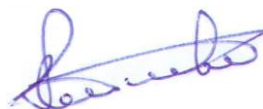


На правах рукописи



Лобанов Антон Валерьевич

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАПИРРОЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Научный консультант: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Мельников Михаил Яковлевич,
заведующий кафедрой химической кинетики,
Химический факультет
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Рыжкина Ирина Сергеевна,
ведущий научный сотрудник научной группы
академика А.И. Коновалова,
ФГБУН Институт органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного
центра Российской академии наук,
доктор химических наук, доцент
Селектор София Львовна,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физической химии супрамолекулярных систем,
ФГБУН Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук,
доктор химических наук, профессор
Березин Дмитрий Борисович,
профессор кафедры органической химии,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы
народов»

Защита состоится «24» января 2018 г. в 12 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.039.01 при ФГБУН Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН и на сайте <http://ibcp.chph.ras.ru/diss-sovet/razmeshchennye-dissertatsii/205-dissertatsiya-lobanova-antona-valerevicha>

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д 002.039.01, кандидат химических наук

Л.И. Мазалецкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Тетрапирролы (фталоцианины, порфирины, хлорины) и их металлокомплексы обладают обширным арсеналом значимых свойств, что объясняет постоянное расширение областей их применения. Тетрапирролы широко используются в качестве красителей, катализаторов, фото- и электрокатализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей и оптических фильтров. В последнее время предложено использовать тетрапирролы в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях, нелинейной оптике. Тетрапиррольные соединения вызывают большой интерес в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Комплексы фталоцианинов и хлоринов с металлами с заполненными d -оболочками обладают редкими долгоживущими (0.1-2 мс) триплетными возбужденными состояниями, что наряду со способностью поглощать свет в красной части видимого спектра (640-700 нм) определяет их в особую группу перспективных веществ для фотокатализа, фотоники и биомедицинской фотохимии. Граничные молекулярные орбитали ВЗМО и НСМО таких металлокомплексов локализованы на макроциклическом лиганде, поэтому рассмотрение электронных переходов в d^0 - и d^{10} -металлокомплексе, с одной стороны, дает важную информацию о координационном взаимодействии со средой, а с другой – направленным подбором растворителя или супрамолекулярного окружения можно влиять на физико-химические свойства тетрапирролов, в том числе и на зависящие от молекулярной агрегации.

Для использования тетрапирролов на практике во многих случаях требуется солюбилизация их в водных средах. Прежде всего это касается биомедицинских приложений. Основным подходом для этой цели является создание различных супрамолекулярных комплексов тетрапирролов на основе макромолекул, мицелл, наночастиц. В зависимости от состава таких многокомпонентных систем тетрапирролы могут находиться в мономолекулярной форме или образовывать молекулярные агрегаты различных типов. Для эффективного функционирования в качестве фотосенсибилизаторов принципиально нахождение тетрапирролов в мономолекулярной форме. В этом случае отсутствуют процессы аннигиляции триплетных возбужденных состояний, что приводит к эффективному триплет-триплетному переносу энергии на кислород и запуску механизма фотодинамического действия. Вместе с тем, для иных целей, прежде всего для диагностики, напротив чрезвычайно важно использование тетрапирролов без каких-либо побочных фототоксических свойств. Это может быть достигнуто направленным получением агрегатов тетрапирролов при помощи дополнительных солюбилизаторов и макромолекулярных носителей. Известно, что во многих случаях супрамолекулярные комплексы характеризуются повышенной селективностью накопления фармакологически активного вещества в очаге

патологии. Многие свойства агрегатов тетрапирролов известны, тогда как вопрос об их фотоактивности остается открытым.

Внимание к агрегированным тетрапирролам до настоящего времени было сфокусировано, главным образом, на разработке методов получения агрегатов необходимой структуры, а не на изучении их фотохимических свойств. До настоящего времени не проводилось систематическое исследование фотоники различных типов агрегатов тетрапирролов, образующихся в составе многокомпонентных систем. Таким образом, не было известно, какое влияние молекулярная агрегация и координационные эффекты, проявляющиеся в многокомпонентных системах, могут оказывать на фотохимические свойства тетрапиррольных соединений.

Цель работы заключалась в установлении взаимосвязи фотохимических свойств тетрапирролов с их агрегационными свойствами и координационными эффектами, реализуемыми в многокомпонентных системах. Основное внимание уделено развитию новых принципов управления фотохимическими характеристиками тетрапирролов и разработке новых подходов направленного конструирования фотохимически активных материалов с селективными свойствами.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **основные задачи**.

1. Разработать методы получения супрамолекулярных комплексов и пленок на основе тетрапиррольных соединений в мономолекулярной и агрегированной формах.

2. Провести сравнительный анализ агрегационного поведения тетрапирролов различных типов в составе многокомпонентных систем и установить факторы, определяющие агрегацию.

3. Определить спектральные и фотохимические свойства тетрапирролов в зависимости от агрегации и координационных взаимодействий в составе супрамолекулярных комплексов.

4. Установить закономерности образования активных форм кислорода в условиях фотокатализа и фотосенсибилизации тетрапирролами и их молекулярными агрегатами.

5. Определить каталитическую и фотокаталитическую активность молекулярных агрегатов тетрапирролов в реакции разложения пероксида водорода.

6. Обосновать выбор областей приложения практически значимых свойств новых комплексов тетрапиррольных соединений и их агрегатов.

Научная новизна работы.

Разработано новое научное направление, позволившее решить проблему проявления определенного типа фотохимической активности металлокомплексов, основанное на регулировании типа молекулярной агрегации тетрапирролов и их координационных взаимодействий в многокомпонентных системах.

Первопринципные квантово-химические расчеты позволили установить природу граничных молекулярных орбиталей фталоцианинов и хлоринов с d^0 - и d^{10} -элементами (Mg, Zn, Al, Ga, Si, Ge). Результаты расчетов показали, что ВЗМО и НСМО рассмотренных металлокомплексов локализованы исключительно на макрогетероциклическом лиганде и не затрагивают центральный ион металла, что делает невозможным обменное взаимодействие d -электронов металла и электронов фоточувствительного лиганда и дезактивацию возбужденных состояний. Из этого следует, что:

1) d^0 - и d^{10} -металлокомплексы тетрапирролов фотоустойчивы, поскольку поглощение света вызывает только электронные переходы, но не диссоциативные внутримолекулярные переносы заряда лиганд-металл;

2) данные металлокомплексы тетрапирролов обладают высокой реакционной способностью при фотовозбуждении, но инертны в его отсутствие, что делает свет фактором, «включающим» их реакционную способность;

3) для тетрапиррольных d^0 - и d^{10} -металлокомплексов должно быть характерно образование долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом;

4) энергетические параметры в спектральных свойствах (ширина энергетической щели НСМО-ВЗМО) будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием тетрапиррольного лиганда, но не металла, и это позволяет различать эти взаимодействия;

5) агрегация тетрапирролов, вызванная межмолекулярными взаимодействиями, затрагивающими ароматические лиганды, будет существенно влиять на их фотофизические свойства.

Получены новые супрамолекулярные комплексы тетрапирролов с белками, мицеллами детергентов, гидрофильными полимерами, пленки тетрапирролов в полиметилметакрилате и поли-*n*-ксилилене, адсорбционные системы на основе микро- или наноразмерных кремнеземов, монтморрилонита полупроводниковых оксидов, а также наночастицы фталоцианинов.

Определены фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах. Надежно установлено существование в ряде случаев агрегатов Н- и J-типов. Получены параметры стабильности исследованных систем и определены их фотофизические свойства в зависимости от состава и типа агрегации металлокомплекса. Так, в катионных и анионных мицеллах тетрапирролы находятся преимущественно в Н-агрегированной форме, тогда как в незаряженных мицеллах и комплексах с полимерами направленным подбором состава удается стабилизировать как мономолекулярные тетрапирролы, так и их агрегаты.

На наночастицах кремнезема иммобилизован J-агрегат фталоцианината алюминия, поглощающий при 740 нм, флуоресцирующий в районе 750 нм и фотогенерирующий триплетные состояния с временем жизни 0.6 мс. Данный результат является первым примером получения биодоступного фотоактивного агрегата тетрапиррола.

Выявлена зависимость агрегационного поведения тетрапиррольных металлокомплексов от наличия экстралигандов. Так, комплексы фталоцианинов с Si, Ge, Sn с двумя дополнительными хлорид-анионами практически не агрегируют по сравнению с фталоцианинатами Al, Ga, In, содержащими один хлорид-анион. Экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов найдено, что координационным местом для образующегося $^1\text{O}_2$ является ион металла, а аксиальные лиганды хлора, таким образом, служат стерической помехой для координации и фотодеструктивного действия $^1\text{O}_2$.

Для тетрапирролов в многокомпонентных системах показана фотосенсибилизирующая активность в образовании активных форм кислорода $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ и H_2O_2 в водных растворах и суспензиях, насыщенных O_2 . В случае наночастиц фталоцианинов и композиционных систем со стабилизированными Н-агрегатами не было зарегистрировано образование $^1\text{O}_2$ вследствие триплет-триплетной аннигиляции, подтвержденной импульсными спектральными методами, однако образование H_2O_2 при этом было зафиксировано. Таким образом, для мономолекулярных тетрапирролов реализуется механизм переноса энергии на молекулу кислорода от тетрапиррола в триплетном возбужденном состоянии (фотодинамический механизм II типа), а для Н-агрегированных тетрапирролов – фотоперенос электрона с возбужденного синглетного уровня на O_2 (механизм I типа). При использовании ловушек радикальных частиц выявлены стадии процесса, зависящие от рН и присутствия нуклеофильных веществ. Наибольшую фотокаталитическую активность в обратном процессе (по типу переноса электрона) имеют Н-агрегаты тетрапирролов, как показано, вследствие более сильной координации H_2O_2 .

Практическая значимость работы.

Получены разнообразные типы фотоактивных систем с принципиально разными направленно достигаемыми и контролируемыми свойствами, из которых представляют наибольший интерес: (1) супрамолекулярные системы, содержащие мономолекулярные металлокомплексы; (2) супрамолекулярные системы, содержащие Н-агрегаты тетрапиррольных металлокомплексов; (3) супрамолекулярные системы, содержащие J-агрегаты тетрапиррольных металлокомплексов; (4) супрамолекулярные системы, содержащие мономолекулярные металлокомплексы тетрапирролов, в которых понижена энергия электронного перехода S_0 - T_1 до значений менее 1 эВ.

Установленные отличия в фотохимических свойствах таких систем: для (1) и (3): высокий выход триплетных состояний, триплет-триплетный перенос энергии на кислород (генерация синглетного кислорода), флуоресценция; для (2): активность в фотопереносе электрона на кислород (образование супероксиданион-радикала) или на биогенные молекулы-субстраты, триплет-триплетная аннигиляция; отсутствие флуоресцентных свойств; для (4): наличие флуоресценции в отсутствие фотохимической активности.

Возможности использования соответствующих систем:

для (1) и (3): фотодинамические процессы II типа (фотодинамическая терапия рака, фотодинамическая бактерицидность);

для (2): фотодинамическое действие I типа;

для (4): флуоресцентная визуализация (например, диагностика состояния сосудистой стенки, визуализация атеросклеротических патологий).

Получены результаты испытаний новых супрамолекулярных и наноразмерных комплексов молекулярных и агрегированных тетрапирролов в фотодинамическом онкогенном и бактерицидном действии и во взаимодействии с клетками в экспериментальных моделях атеросклероза.

Впервые предложено использование супрамолекулярных комплексов фотоактивных агрегированных тетрапирролов для фотодинамических эффектов и флуоресцирующих тетрапиррольных супрамолекулярных структур с подавленной за счет координационных взаимодействий фототоксичностью для диагностических методов и биосенсорики.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В составе супрамолекулярных комплексов и пленок тетрапирролы в зависимости от структуры и состава могут быть стабилизированы в мономолекулярной или агрегированных формах.
2. Агрегация тетрапирролов определяет их фотофизические свойства. Возможно получение разнообразных типов фотоактивных систем с принципиально разными контролируруемыми свойствами. J-Агрегаты фталоцианината алюминия на поверхности нанокремнезема при действии света образуют триплетные возбужденные состояния. В комплексах с макромолекулами и наночастицами димерные фталоцианинаты лантанидов характеризуются редокс-активностью.
3. Координационное взаимодействие магниевых комплексов хлоринов и гистидина приводит к понижению энергии электронного перехода S_0-T_1 до уровня менее 1 эВ, что дезактивирует канал генерации синглетного кислорода.
4. Комплексы тетрапирролов с d^0 - и d^{10} -элементами в адсорбированном в форме H-агрегатов состоянии являются эффективными фотокатализаторами распада пероксида водорода. Их фотокаталитическая активность находится в линейной корреляции с фотовольтаическим эффектом.
5. Наноразмерные супрамолекулярные комплексы агрегатов тетрапирролов перспективны для разработки средств для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии патологий, бактерицидных средств, чувствительных элементов биосенсоров.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждались на IV-VII Всероссийских конференциях «Молекулярное моделирование» (Москва, 2005, 2007, 2009, 2011), III Международной конференции «Катализ: теория и практика», посвященной 100-летию со дня рождения академика Г.К. Борескова (Новосибирск, 2007), Международной

конференции «Молекулярные и наноразмерные системы для превращения энергии» (Москва, 2007), XX и XXI Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2009, Одесса, Украина, 2011), XIII-XV Международных конференциях «Наукоемкие химические технологии» (Суздаль, 2010, Тула, 2012, Москва, 2014), Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), 19-м Международном симпозиуме по фотохимии и фотофизике координационных соединений (Страсбург, Франция, 2011), Международном конгрессе по органической химии, посвященном 150-летию создания А.М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений (Казань, 2011), VI-X Всероссийской конференции «Высоко-реакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Московская обл., 2011-2015), XIX и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011, Екатеринбург, 2016), XXV Международной конференции по металлорганической химии (Лиссабон, Португалия, 2012), и IV-VI Международных конференциях по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2012, 2014, 2016), Международной конференции молодых ученых и V школе имени академика Н.М. Эмануэля «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты» (Москва-Ереван, 2012), Международной конференции «Биология – наука XXI века» (Москва, 2012), Международном симпозиуме «Горизонты металлорганической химии» (Санкт-Петербург, 2012), 3-м Международном симпозиуме имени академика А.Н. Теренина «Молекулярная фотоника» (Санкт-Петербург, 2012), VII Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2013), III и IV Международных конференциях «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2013, 2015), IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2013), Третьей международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013), XXXI Научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2014), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений «KOST-2015» (Москва, 2015), XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (Иваново, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликована 41 работа в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе 30 статей в журналах, включенных в перечень ВАК, и более 100 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора является основным на всех этапах от выбора направлений исследований, формулировки и обоснования цели и конкретных задач работы, выбора путей их решения до непосредственного выполнения основной части экспериментальной работы и осуществления научного руководства проводимыми исследованиями, анализа и обобщения получаемых

результатов, формулировки выводов, подготовки публикаций. Эксперименты с использованием импульсного фотолиза проведены совместно с Н.Б. Сультимовой (ИБХФ РАН). Измерения кругового дихроизма, динамического рассеяния света и получение электронных микрофотографий осуществлялись совместно с М.А. Градовой (ИХФ РАН). Атомно-силовая микроскопия выполнена совместно с Р.В. Гайнутдиновым (ИК РАН). Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия проведены совместно с С.М. Мудрецовой (МГУ). Фотодинамические эффекты тетрапирролов на клетках определены совместно с О.О. Ударцевой (ИМБП РАН). Квантово-химические расчеты выполнены совместно с Г.И. Кобзевым (ОГУ, Оренбург) и проф. Г.В. Синько (РФЯЦ – ВНИИТФ, Снежинск).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 300 наименований. Работа изложена на 256 страницах и содержит 145 рисунков и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов и методов исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

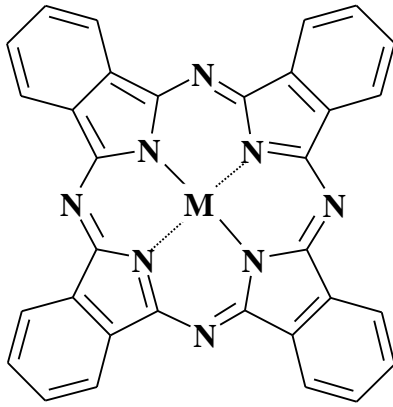
Глава 1. Агрегационное поведение, координационные и спектральные свойства тетрапирролов. Обзор литературы.

Глава посвящена анализу существующих данных о спектральных свойствах тетрапирролов в зависимости от молекулярной структуры и агрегационного поведения. Приведены информация о типах молекулярных агрегатов и известных супрамолекулярных комплексов на основе фталоцианинов. Отдельный раздел посвящен физико-химическим свойствам димеров фталоцианинов различного строения. Рассмотрены методы получения агрегатов тетрапирролов и проанализированы их спектральные характеристики. Обсуждаются агрегационное поведение, координационные и спектральные свойства тетрапирролов класса хлоринов.

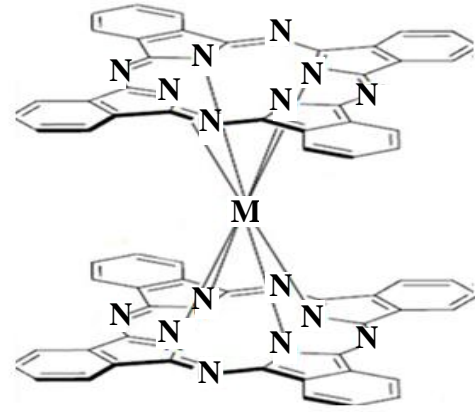
Глава 2. Объекты и методы исследования.

2.1. Объекты исследования.

Глава содержит описание исследуемых в работе тетрапиррольных соединений, относящихся к фталоцианинам (Фц), тетрафенилпорфиринам (ТФП) и их замещенным производным, протопорфиру IX (ПП), хлорину e_6 (Хеб) и производным хлорофилла (Хл), а также их металлокомплексам (рисунки 1-3).

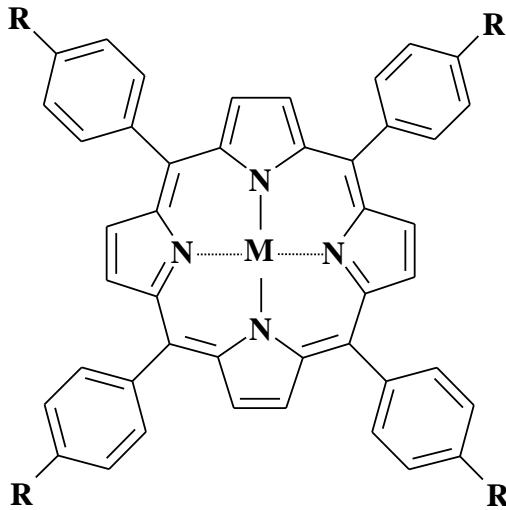


Фц: M = 2H, Mg, Zn, AlCl, GaCl, InCl, SiCl₂, SnCl₂, ZrL₂, V=O, Fe, Mn



МФц₂: M = Ho, Er, Yb, Lu

Рисунок 1. Структурные формулы фталоцианинов и их металлокомплексов.

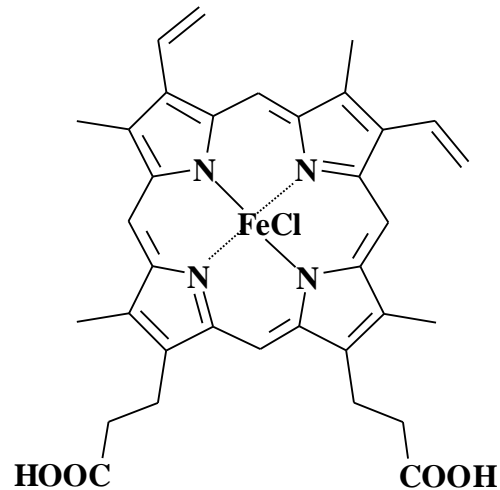


ТФП: M = 2H, Zn, Mg, Cd, Cu, FeCl, MnCl, CrCl, SnCl₂, YbL', R = H

ТГФП: M = 2H, R = OH

ТКФП: M = 2H, R = COOH

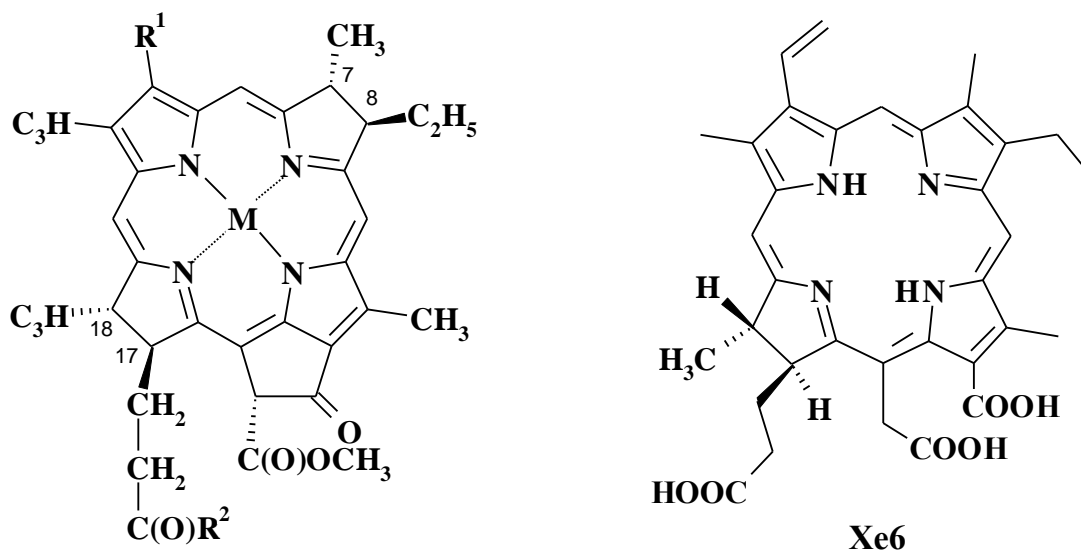
ТСФП: M = 2H, Zn, Co, Ni, R = SO₃H



FeCIII

Рисунок 2. Структурные формулы тетрафенилпорфиринов и комплекса железа(III) с протопорфирином IX.

Для создания многокомпонентных систем на основе тетрапирролов использовали в виде водных растворов или суспензий поли-N-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), хитозан, сополимер молочной и гликолевой кислот 50:50 (ПМГК), микронный и наноразмерный (60 нм) силикагель, монтмориллонит, бычий сывороточный альбумин (БСА) и мицеллярные системы, образованные поверхностно-активными веществами: *n*-додецилсульфатом натрия (ДСН), бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ), полиоксиэтилен-9-(*трет*-октил)фенолом или Тритоном X-100 (ТХ-100), хлоридом (ЦТАХ) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Для получения пленок использовали полиметилметакрилат (ПММА) и поли-*n*-ксилилен (ППК).



Хл: $M = Mg$, $R^1 = CH=CH_2$,

$R^2 = OCH_2CH=C(CH_3)(CH_2)_3[CH(CH_3)(CH_3)_3]_2CH(CH_3)_2$,

двойная связь C_7-C_8 ;

БХл: ; $M = Mg$, $R^1 = C(O)CH_3$,

$R^2 = OCH_2CH=C(CH_3)[(CH_2)_2CH=C(CH_3)]_2(CH_2)_2CH=C(CH_3)_2$;

Хд: то же, что и Хл, но $R^2 = OH$

ПХл: то же, что и Хл, но двойная связь $C_{17}-C_{18}$;

Фф: то же, что и Хл, но $M = 2H$

Рисунок 3. Структурные формулы хлоринов.

В качестве подложек для тонкопленочных нанокомпозитов использовали лавсановую пленку толщиной 20 мкм, алюминиевую фольгу (100 мкм), пластинки из полированного кварцевого стекла (1.5 мм) и монокристаллического кремния (0.5 мм).

2.2. Методы исследования.

Чистоту и индивидуальность тетрапирролов подтверждали методом MALDI-масс-спектрометрии на приборе Thermo DSQ II, а также методом ТСХ и по электронным абсорбционным спектрам. Регистрацию электронных спектров проводили на спектрофотометрах DR/4000V (HACH-Lange, США) в интервале длин волн 320-1100, TU-1901 фирмы «Люмэкс» (220-900 нм), MultiSpec-1501 и UV-2401PC (Shimadzu, Япония) в диапазоне 220-800 нм в кюветах с длиной оптического пути 0.1 и 1.0 см. Молярные коэффициенты экстинкции (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$), излучательные времена жизни синглетных состояний (τ_0 , с) и энергию электронных переходов между НСМО и ВЗМО мономолекулярного и агрегированного состояний металлокомплексов тетрапирролов ($\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$, эВ) вычисляли из параметров электронных спектров по известным формулам. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5000, либо с использованием установки

«Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс» в стандартных кварцевых кюветах К10.

Кинетику образования и гибели возбужденных состояний регистрировали на установке наносекундного лазерного фотолиза. В качестве источника возбуждения использовали азотный лазер (PRA LN 1000, длительность импульса 1 нс, длина волны излучения 337 нм), работающий в частотном режиме 10 Гц. Электронные спектры короткоживущих интермедиатов измеряли на UV-VIS-NIR спектрофотометре UV-3101PC (Shimadzu).

Спектры кругового дихроизма регистрировали на спектрометре дихроизма Chirascan-Plus (Великобритания) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Измерения производились при ширине щели монохроматора 2-3 нм с шагом в 1 нм. Мониторинг процесса агрегации осуществляли методом динамического рассеяния света на спектрометре Photocor Complex (Россия) с лазерным источником мощностью 15 мВт и длиной волны 632.8 нм.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона «Varian-E3» (высокочастотная модуляция 100 кГц) при температуре 77 К в тонкостенных ампулах из кварцевого стекла диаметром 4 мм. Для точной градуировки шкалы g-фактора использовались два эталона: (1) - разбавленный твердый раствор ионов Mn^{2+} в матрице MgO (по данным ВНИИФТРИ) и (2) - раствор нитрата меди(II) (10^{-3} М) в 50%-ной смеси $CD_3OD + D_2O$. Стабильность условий записи спектра исследуемого образца в резонаторе радиоспектрометра контролировали путем одновременной регистрации спектра внутреннего стандарта – монокристалла рубина (Al_2O_3 , содержащего Cr^{3+}). По результатам обработки спектров ЭПР определялись наличие и природа парамагнитных центров.

Топографию и локальные электрические характеристики нанокмозитов тетрапирролов изучали с помощью атомно-силового микроскопа SOLVER P47 (НТ-МДТ, Москва). Для определения толщины пленок измеряли рельеф образца, включающий участок подложки, закрытой маской при напылении, и самой пленки. Разница в высоте на границе принималась за толщину пленки (δ). Для тонких пленок с известной толщиной спектры нормировали в координатах $D/\delta - \lambda$ (где D – величина оптической плотности, величину δ выражали в сантиметрах). Электронные микрофотографии агрегированных частиц были получены на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D при ускоряющем напряжении 5 кВ и силе тока 90 пА.

Образцы модифицированного ПВП анализировали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 409 с использованием тигля из Al_2O_3 и гелия.

Фотохимические эксперименты проводили с использованием света светодиодной лампы Ultraflash LED 3819CS (максимальная мощность 3 Вт), галогенной лампы (150 Вт) в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром KC-13, отсекающим излучение с $\lambda_{ph} < 630$ нм (мощность светового потока 10 мВт/см^2) либо светом с $\lambda = 365, 638$ нм или >570 нм,

выделяемым из общего излучения ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 соответственно с помощью светофильтров БС6/УФС6, КС13/СЗС23 и ОС13. Интенсивность падающего на образцы света измеряли термоэлементом АТ-50. Фотохимическую активность супрамолекулярных комплексов фталоцианинов в образовании синглетного кислорода определяли по эффективности окисления 1,3-дифенилизобензофурана (ДФБФ), антрацена и 9,10-дифенилантрацена. Содержание пероксида водорода определяли методом перманганатометрии (титрованием 0.01 н. раствором KMnO_4 в кислой среде (0.2 М H_2SO_4) либо спектрально-иодометрическим титрованием. Выделение иода, образующего с избытком иодида комплексный анион I_3^- , регистрировали методом спектрофотометрии ($\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ нм}$, $\varepsilon = 26400 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Фотодинамическое воздействие тетрапирролов на клетки исследовали с использованием облучения диодным лазером (АЗОР ФДВ, Россия) 675 нм дозой 10 Дж/см^2 . Выявление клеточных эффектов анализировали методом проточной цитофлуориметрии и с помощью МТТ- и биохимических тестов.

Квантово-химические расчеты ВЗМО и НСМО тетрапирролов были выполнены в программе Gaussian 03 в базисе 6-31 G** методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE1PBE. Расчеты молекулярных моделей хлоринов проводили с помощью программы GAMESS (США). Оптимизацию геометрии осуществляли с помощью теории функционала плотности при использовании гибридного функционала B3LYP в методе Хартри-Фока для открытых оболочек; для атомов молекулы кислорода использован базис 6-31G (2d), для других атомов 6-31G.

Глава 3. Агрегация, спектральные и фотохимические свойства фталоцианинов в многокомпонентных системах.

3.1. Природа граничных орбиталей ВЗМО и НСМО d^0 и d^{10} -комплексов фталоцианинов.

Важнейшую роль в эффективных фотохимических процессах играет возможность образования долгоживущих возбужденных состояний. В силу спинового запрета фосфоресценции (наиболее часто, это излучательный переход T_1-S_0) время жизни триплетных состояний обычно составляет 10^{-3} с и выше, тогда как характерное время жизни синглетных состояний оценивается как 10^{-9} - 10^{-8} с. В случае тетрапирролов генерация долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом характерна для свободных оснований, а также для комплексов с металлами, не содержащими неспаренные d -электроны (d^0 - и d^{10} -элементами). У таких комплексов фталоцианинов, как показывают квантово-химические расчеты, ВЗМО и НСМО локализованы исключительно на лигандах и не затрагивают ион металла (таблица 1).

Исходя из природы граничных молекулярных орбиталей Фц с элементами, не содержащими неспаренные d -электроны, следует, что:

1) данные комплексы фталоцианина фотоустойчивы, поскольку поглощение света вызывает только электронные переходы, но не

Таблица 1. Природа граничных орбиталей комплексов Φ_2 : ВЗМО, НСМО в синглетном (S_1) и триплетном (T_1) состояниях.

ВЗМО	НСМО (S_1)	НСМО (T_1)
$Mg\Phi_2$		
$Zn\Phi_2$		
$AlCl\Phi_2$		
$GaCl\Phi_2$		
$SiCl_2\Phi_2$		

диссоциативный внутримолекулярный перенос заряда лиганд-металл;

2) такие Фц обладают высокой реакционной способностью при фотовозбуждении, но инертны в отсутствие освещения, что делает свет одним из факторов управления их реакционной способностью;

3) для d^0 - и d^{10} -комплексов характерно образование долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом;

4) энергетические параметры спектральных характеристик (ширина энергетической щели НСМО-ВЗМО) будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием лиганда, но не металла, что позволяет различать эти взаимодействия;

5) агрегация Фц, вызванная межмолекулярными взаимодействиями, затрагивающими лиганды, будет существенно влиять на фотофизические свойства Фц.

3.2. Эффекты агрегации и спектральные свойства фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах и многокомпонентных системах.

Молекулы Фц могут образовывать агрегаты Н-, J-типов и промежуточной структуры, схематично представленные на рисунке 4, где стрелками показаны разрешенные (сплошные линии) и запрещенные (пунктир) электронные переходы при поглощении (abs) и флуоресценции (em). Молекулярная агрегация Фц и соответствующие изменения в их спектральных и фотофизических свойствах были проанализированы в супрамолекулярных системах с различными ПАВ, полимерами и белками. Особый интерес представляло выявление роли природы центрального иона металла-комплексобразователя и состава многокомпонентной системы на тип агрегации Фц.

Как видно из электронных спектров свободного основания фталоцианина $H_2Фц$ в супрамолекулярных комплексах (рисунок 5а), наблюдается максимум оптической плотности в области 630 нм, что говорит о том, что для $H_2Фц$ характерно образование Н-агрегатов.

Электронные спектры пленок $H_2Фц$ (рисунок 5б, кривая 1) и $H_2Фц$ -ППК (рисунок 5б, кривая 2) подобны: как в области Q-полосы, так и в области полосы Sore присутствуют полосы поглощения и изолированных молекул и Н-агрегатов $H_2Фц$. Морфология поверхности нанокompозита $H_2Фц$ -TiO₂-ППК

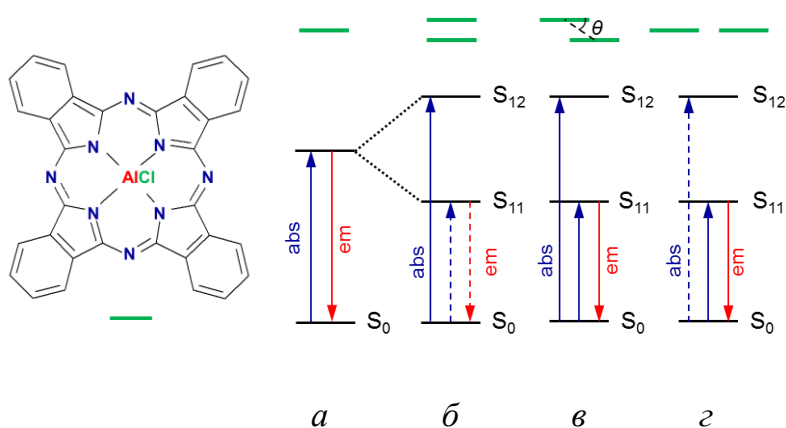


Рисунок 4. Схема электронных уровней фталоцианина (а), его Н-агрегата (б), агрегата промежуточной структуры, близкой к Н-при $54.7^\circ < \theta < 90^\circ$ или J-типу при $0^\circ < \theta < 54.7^\circ$ (в), и J-агрегата (z).

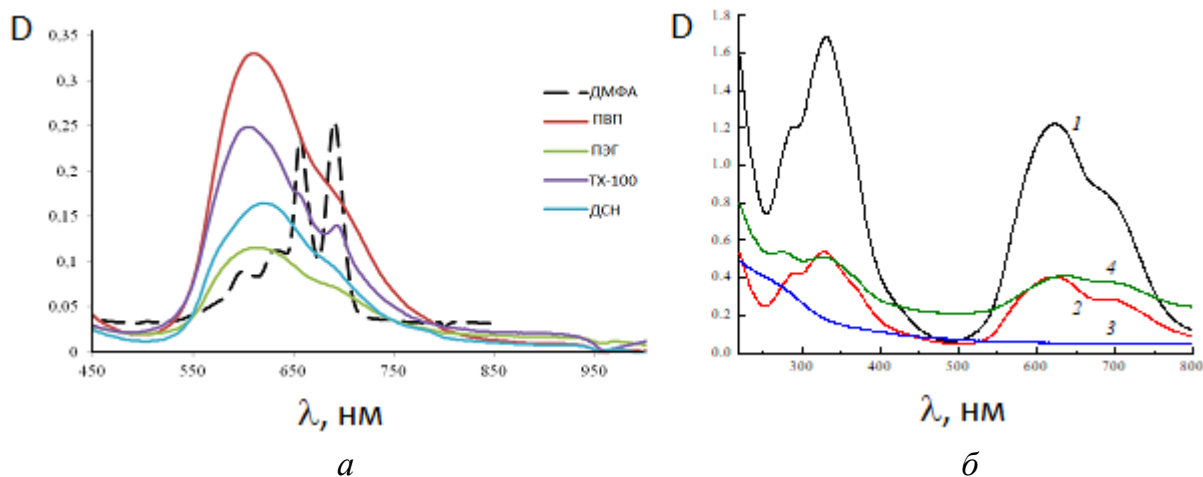


Рисунок 5. Электронные спектры H_2Fz в супрамолекулярных системах (а) и пленках (б) индивидуального H_2Fz (1) и композитов H_2Fz -ППК/ (2), H_2Fz -TiO₂-ППК при совместном осаждении (3), H_2Fz -TiO₂-ППК при послойном осаждении (4).

существенно отличается от структуры образцов ППК и TiO₂-ППК. Как следует из рисунка б, на поверхности образца появляются частицы продолговатой формы, размер которых возрастает до 200 нм при увеличении содержания H_2Fz и TiO₂ в образце. Исследование, проведенное методом сканирующей микроскопии Кельвина, показало, что эти крупные частицы представляют собой фазу, отличную от ППК. В электронных спектрах совместно осажденных образцов H_2Fz -TiO₂-ППК (рисунок 5б, кривая 3) исчезают полосы H_2Fz , а поглощение, соответствующее TiO₂, сохраняется.

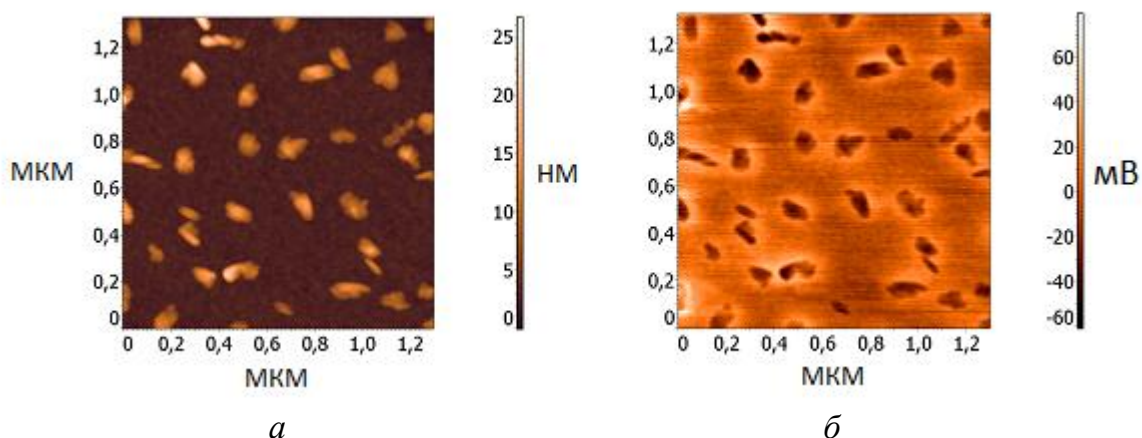


Рисунок 6. Топография поверхности тонкопленочного нанокompозита H_2Fz -TiO₂-ППК (а) и потенциал того же участка поверхности (б).

В спектрах ЭПР проявляется сигнал, обладающий аксиальной симметрией ($g_{\perp} = 1.889$, $g_{\parallel} = 1.956$), характерный для ионов Ti^{3+} в тетрагональном координационном окружении, что указывает на их стабилизацию при комплексообразовании с H_2Fz и/или его H -агрегатами с формированием комплексов π - и/или n -типа. В том случае, если осаждение компонентов H_2Fz и TiO₂ происходит послойно, в электронных спектрах нанокompозитов наблюдаются полосы поглощения H_2Fz (рисунок 5б, кривая 4). В ЭПР-спектре сигналы ионов Ti^{3+} не проявляются, однако

присутствует сигнал захваченного электрона. Таким образом, взаимодействие $\text{H}_2\text{Фц}$ и TiO_2 в процессе формирования послойного нанокompозита не наблюдается, но образование дефектов на поверхности раздела слоев происходит.

Важным достоинством полученных пленочных композитов является возможность их создания по массовой технологии микроэлектроники и высокая химическая стойкость полимерной матрицы. Подобные материалы могут быть интересны для фотохимических устройств, аналогичных ячейке Гретцеля.

Включение катиона металла II-IV групп в состав Фц приводит к изменению их агрегационного поведения и фотофизических свойств.

Электронные спектры ZnФц и MgФц в различных супрамолекулярных системах представлены на рисунке 7. Фталоцианинат цинка представлен полностью мономерным состоянием в мицеллах ТХ-100 и на наночастицах nSiO_2 (Q-полоса при 678 нм). Для супрамолекулярных систем на основе полимеров и мицеллярного раствора ДСН наблюдается интенсивное поглощение в области 630 нм, что соответствует образованию Н-агрегатов. Фталоцианинат магния в супрамолекулярных системах на основе полимеров и мицелл ДСН, представлен тремя молекулярными формами с полосами поглощения: 630 нм – Н-агрегат, 678 нм – мономер, 830 нм – редкие для данного класса соединений J-агрегаты. Такое отличие в поведении ZnФц и MgФц можно объяснить высоким сродством центрального иона магния к молекулам воды. Так, добавление воды в раствор MgФц в ДМФА приводит к появлению в спектрах поглощения полос, соответствующих J-агрегатам, чего не происходит при аналогичном добавлении различных спиртов.

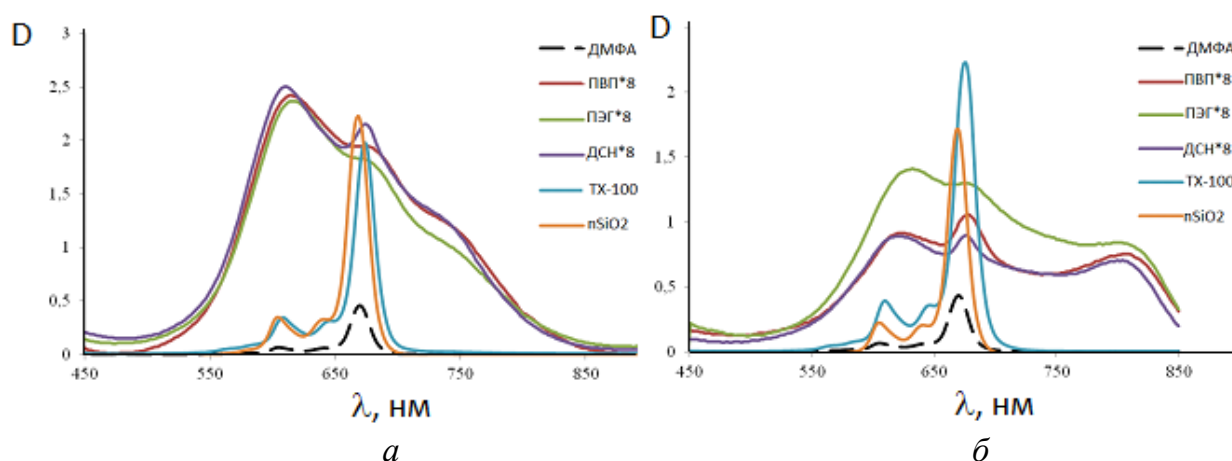


Рисунок 7. Электронные спектры ZnФц (а) и MgФц (б) в супрамолекулярных системах.

Отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера (нелинейный рост максимумов значений оптических плотностей ZnФц и MgФц с ростом их концентрации) говорит о склонности данных фталоцианинов к агрегации уже при концентрации 10^{-6} М.

Наличие дополнительного лиганда приводит к снижению склонности комплексов Фц к агрегации. Так, для фталоцианината алюминия, имеющего экстралиганд – хлорид-анион, закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется

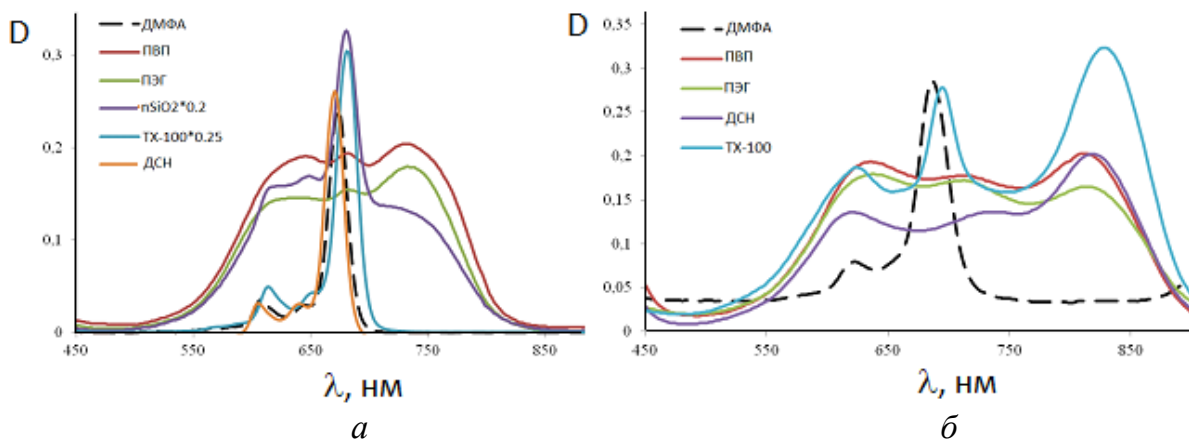


Рисунок 8. Электронные спектры $AlClPhc$ (а) и $V=OPhc$ (б) в супрамолекулярных системах.

вплоть до концентрации 10^{-4} М, что говорит о нахождении $AlClPhc$ в мономолекулярной форме. На рисунке 8 представлены электронные спектры $AlClPhc$ в различных супрамолекулярных системах. Во всех системах кроме TX-100 образуется смесь Н- и J-агрегатов $AlClPhc$. В диапазоне длин волн 610-645 нм наблюдаются максимумы поглощения, соответствующие агрегатам Н-типа с сэндвичевой структурой. Полосы в области 730-820 нм относятся к агрегатам J-типа, построенным по типу «кирпичной кладки». Электронный спектр фталоцианината ванадила лучше разрешен по сравнению со спектром $AlClPhc$ (рисунок 8). Так, $V=OPhc$ во всех системах представлен Н-агрегатом (630 нм), мономером (678 нм) и J-агрегатами, имеющими по сравнению с $AlClPhc$ существенно больший батохромный сдвиг (830-850 нм).

Отличие в склонности к самопроизвольной агрегации $AlClPhc$ и $ZnPhc$, связанное с наличием у фталоцианината алюминия экстралиганда, подтверждается квантово-химическими расчетами, показывающими существенное различие в структуре Н-димеров $ZnPhc$ и $AlClPhc$ (рисунок 9). Адсорбция $AlClPhc$ на частицах силикагеля микронного размера происходит в форме мономеров и Н-агрегатов как в области формирования монослоя, так и при меньших степенях иммобилизации, что подтверждается спектрами диффузного отражения. В то же время на наночастицах силикагеля и монтмориллонита наблюдается образование небольшого количества агрегатов $AlClPhc$ J-типа.

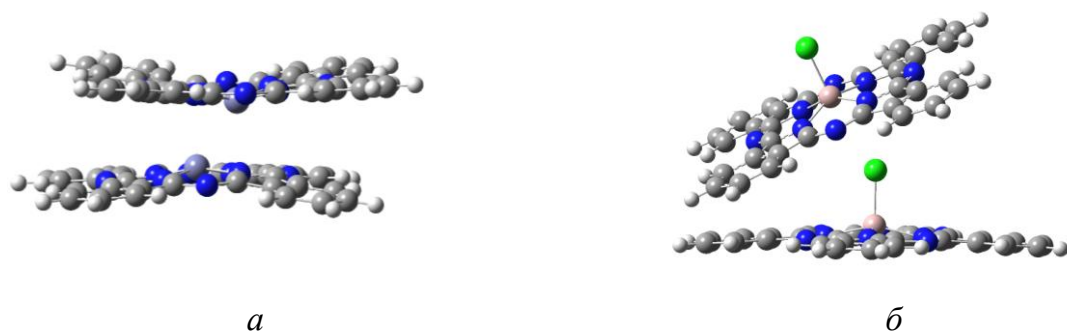


Рисунок 9. Строение димеров Н-типа комплексов $ZnPhc$ (а) и $AlClPhc$ (б). Расстояния $Zn-Zn$ и $Al-Al$ соответственно составляют 2.2 и 2.8 Å.

Размер и морфология полученных супрамолекулярных комплексов $AlCl_3\Phi_c$ на основе $nSiO_2$ и ПВП были исследованы методом атомно-силовой микроскопии. Частицы $AlCl_3\Phi_c-nSiO_2$ представляли собой монодисперсные сфериды со средним диаметром около 60 нм. В случае ПВП $AlCl_3\Phi_c$ преимущественно образует частицы неправильной формы, которые располагаются между полимерными цепями ПВП. Диаметр полученных «наностержней» составляет 20-40 нм (рисунок 10б).

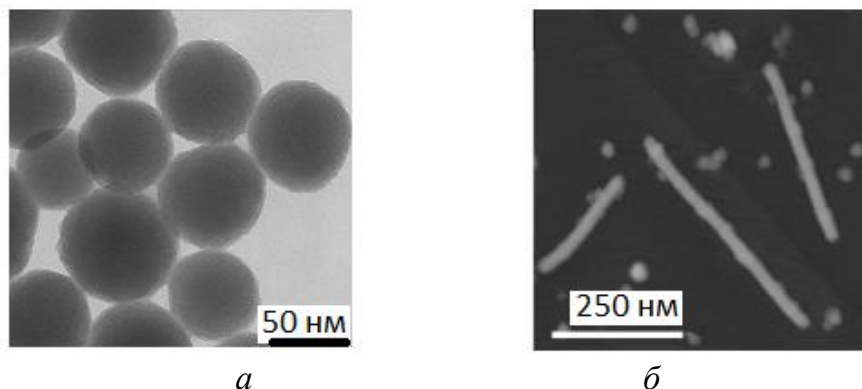


Рисунок 10. Изображение супрамолекулярных комплексов $AlCl_3\Phi_c$ по данным АСМ: наночастицы $nSiO_2$ с иммобилизованным $AlCl_3\Phi_c$ (а) и наноагрегаты $AlCl_3\Phi_c$ в комплексе с ПВП на высоко ориентированном пиролитическом графите (б).

Наличие двух дополнительных лигандов у центрального иона, направленных по обе стороны от плоскости макроцикла, приводит практически к полному отсутствию агрегатов Φ_c в различных системах. Так, комплекс $SiCl_2\Phi_c$ в супрамолекулярных системах находится в мономерном состоянии, о чем свидетельствует наличие максимума поглощения в области 678 нм, с небольшой долей J-агрегатов (рисунок 11). Однако для $ZrL_2\Phi_c$ ($L = OCOC_{11}H_{23}$), экстралиганы которого расположены по одну сторону от плоскости фталоцианинового макроцикла, наблюдается образование и H-агрегатов. В растворах ДМФА (10^{-6} - 10^{-4} М) $ZrL_2\Phi_c$ и $SiCl_2\Phi_c$ находятся в мономерном состоянии, о чем говорит выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в этом диапазоне концентраций.

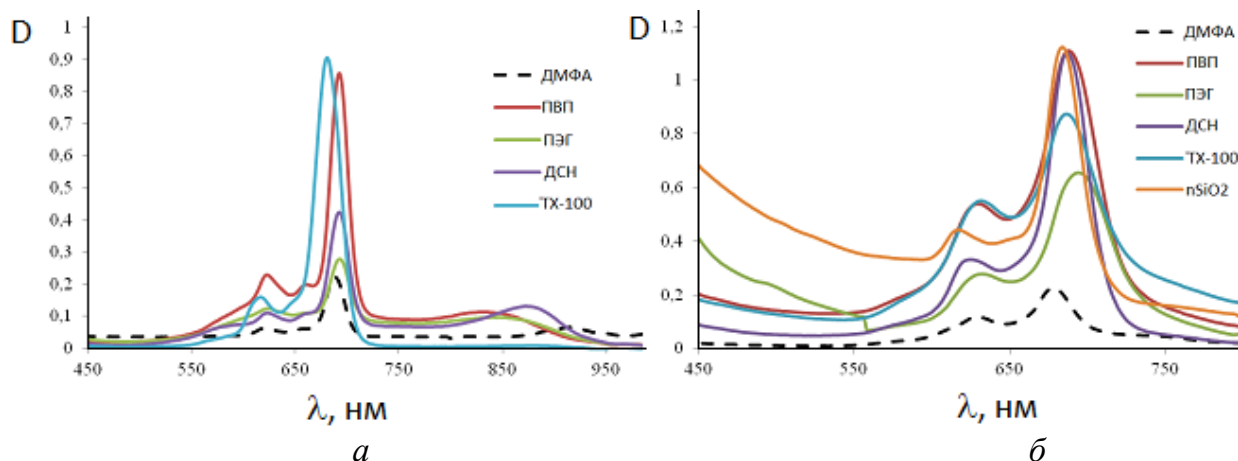


Рисунок 11. Электронные спектры $SiCl_2\Phi_c$ (а) и $ZrL_2\Phi_c$ (б) в супрамолекулярных системах.

Способность ZnФц, MgФц и AlClФц образовывать агрегаты проявляется при взаимодействии с такими низкомолекулярными носителями, как дипиридилы и гексаметафосфат-анион. Комплексы с двухвалентными металлами в этих многокомпонентных системах формируют H-агрегаты. Отличие в поведении AlClФц наблюдается в системе с дипиридилами, где металлокомплекс находится в мономерной форме, и в растворах гексаметафосфата натрия, в которых AlClФц преимущественно представлен J-агрегатами с полосой поглощения при 750 нм.

3.3. Фотофизические свойства металлокомплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах.

Комплексы Фц с металлами II-IV групп, отличающиеся агрегационным поведением, характеризуются различными фотофизическими свойствами. Из электронных спектров Фц рассчитаны излучательные времена жизни (τ_0), коэффициенты экстинкции и значения энергии электронных переходов между HСМО-ВЗМО ($E_{\text{HСМО-ВЗМО}}$) изолированных Фц и их агрегатов в различных супрамолекулярных комплексах.

Для систем ZnФц с $n\text{SiO}_2$ и растворов ZnФц в ДМФА наблюдается снижение коэффициента экстинкции с ростом концентрации, вызванное агрегацией металлокомплекса, а для систем с ДСН, ТХ-100, ЦТАХ, ПВП, ПЭГ снижение коэффициента происходит незначительно. Для системы AlClФц с $n\text{SiO}_2$ также наблюдается резкое снижение коэффициента экстинкции с ростом концентрации металлокомплекса. Для остальных систем, в том числе и для ДМФА данная зависимость практически не выражена и наблюдается при сравнительно небольших концентрациях ($1.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.5 \cdot 10^{-6}$ М) металлокомплекса.

Энергии электронных переходов для мономерных комплексов Фц не изменяются как для ZnФц, так и для AlClФц (таблица 2), что говорит об отсутствии влияния молекул растворителя на граничные молекулярные орбитали молекул (об отсутствии внешнесферной координации с участием фталоцианинового макрогетероцикла). В H-агрегатах, по-видимому, перераспределение электронной плотности между молекулами в составе агрегатов в различных супрамолекулярных комплексах происходит по-разному, что проявляется в различии значений энергии электронных переходов. Положение максимумов поглощения H-агрегатов фталоцианинов в зависимости от супрамолекулярной системы меняется от 580 до 630 нм. В таблице 2 приведены данные о временах жизни синглетных состояний комплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах. Эти величины являются информативными, поскольку при взаимодействиях хромофор-хромофор и хромофор-носитель (хромофор-растворитель) по-разному проявляется дезактивация возбужденных состояний. Как видно, время жизни меняется приблизительно на порядок, что подтверждает сделанное предположение о значительном влиянии взаимодействия хромофор-носитель и в ряде случаев о существовании агрегатов фталоцианинов.

Таблица 2. Значения $E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$ и τ_0 для мономолекулярных фталоцианинов и их Н-агрегатов в ДМФА и супрамолекулярных системах.

Носитель (растворитель)	$E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$, эВ				τ_0 , с	
	ZnФц	(ZnФц) _n *	AlClФц	(AlClФц) _n *	ZnФц	AlClФц
ДМФА	1.85	1.93	1.85	1.93	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$3.8 \cdot 10^{-8}$
ПВП	1.84	2.02	1.82	1.91	-	$1.1 \cdot 10^{-7}$
ПЭГ	1.84	2.00	1.82	1.91	-	$8.3 \cdot 10^{-8}$
ТХ-100	1.84	2.03	1.82	1.91	-	$5.6 \cdot 10^{-8}$
ДСН	1.84	2.01	1.81	2.03	-	-
ЦТАХ	1.84	2.03	1.82	2.06	-	-
nSiO ₂	1.86	1.94	1.85	1.96	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$

Известно, что Н-агрегаты Фц в силу аннигиляции возбужденных состояний не флуоресцируют и не способны к участию в триплет-триплетном переносе энергии на кислород. В спектрах флуоресценции ZnФц-ПВП и ZnФц-ПЭГ при возбуждении на 740 нм помимо полос, характерных для мономерных фталоцианинов, наблюдается полоса в области 750 нм. Данный результат свидетельствует о наличии флуоресценции у агрегатов Фц J-типа.

3.4. Природа возбужденных состояний агрегатов фталоцианината алюминия на поверхности наночастиц кремнезема.

Методом наносекундного лазерного фотолиза получены кинетические характеристики промежуточных продуктов, образующихся при фотолизе AlClФц на поверхности наночастиц кремнезема в водных растворах. Импульсное фотовозбуждение растворов AlClФц в ДМФА приводит за время лазерной вспышки к возникновению триплетного состояния $^3\text{AlClФц}$ (T_M), характеризующегося широким спектром поглощения с максимумом в области около 490 нм и отрицательным поглощением (выцветанием) в области полос поглощения основного состояния AlClФц.

Кинетика гибели $^3\text{AlClФц}$ в присутствии кислорода воздуха подчиняется закону первого порядка с константой скорости равной $3.3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Константа скорости тушения $^3\text{AlClФц}$ в ДМФА молекулярным кислородом составляет $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (при концентрации кислорода в ДМФА $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). Полученное значение соответствует величинам констант скорости тушения триплетных состояний органических молекул молекулярным кислородом в различных растворителях $(2-5) \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, протекающего путем переноса энергии. Тушение триплетных состояний фталоцианинов молекулярным кислородом осуществляется путем переноса энергии с образованием синглетного кислорода с квантовым выходом $^1\text{O}_2$ 0.1-0.7). В отсутствие кислорода кинетика гибели $^3\text{AlClФц}$ подчиняется закону первого порядка с константой скорости $7.8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Импульсное фотовозбуждение AlClФц на поверхности nSiO₂ в воде в отсутствие кислорода приводит к возникновению промежуточных продуктов, характеризующихся дифференциальным спектром поглощения с максимумами в области 465 и 720 нм (рисунок 12). Спектр поглощения этого промежуточного продукта заметно отличается от спектра поглощения T_M в растворе отсутствием выцветания в области полос поглощения основного состояния мономера AlClФц и наличием интенсивного поглощения в длинноволновой области. Этот интермедиат является триплетным состоянием J-агрегатов на поверхности nSiO₂ (T_J). Кинетика гибели T_J подчиняется закону первого порядка с константой скорости около $2.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ в отсутствие O₂,

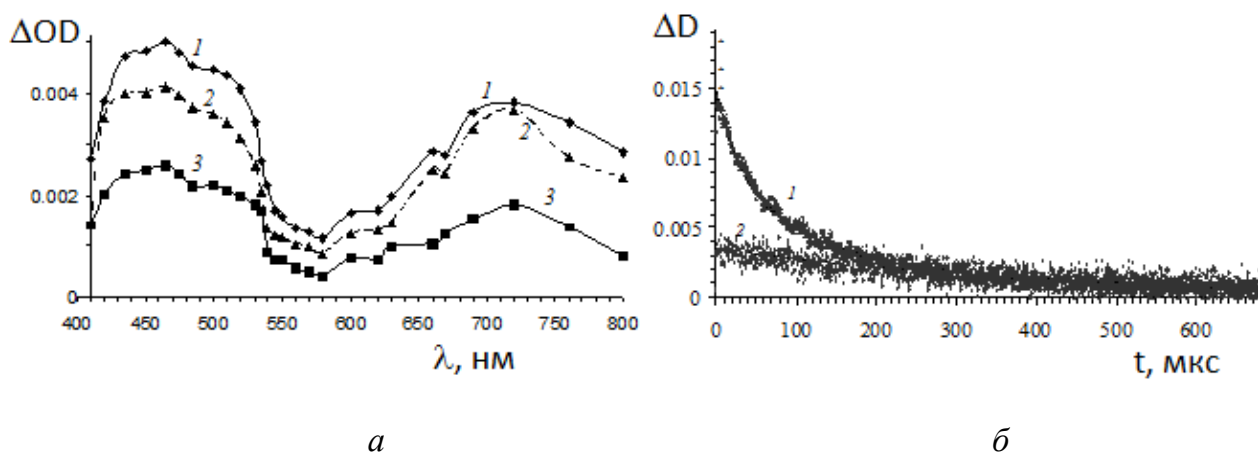


Рисунок 12. а - Дифференциальные спектры поглощения промежуточных продуктов, полученные при лазерном фотолизе AlClФц (10^{-5} M) на поверхности nSiO₂ через 0 (1), 50 (2) и 200 (3) мкс после лазерного импульса. б - Кинетика гибели промежуточных продуктов, поглощающих при 500 нм, при лазерном фотолизе AlClФц (10^{-5} M) в ДМФА (1) и на поверхности nSiO₂ (2) при аппроксимации в рамках смешанной модели первого и второго порядка (1) и экспоненциальной модели (2).

что существенно ниже константы скорости гибели T_M (K_{T_M}) (рисунок 12). Следует отметить, что T_J не наблюдается на поверхности nSiO₂ в присутствии кислорода. При импульсном фотолизе ZnФц, нанесенного на поверхность nSiO₂, при аналогичных условиях генерация триплетных состояний не обнаруживается, вероятно, в связи с нахождением ZnФц в составе фотохимически неактивных Н-агрегатов. Таким образом, для AlClФц на поверхности nSiO₂ впервые зарегистрировано образование триплетных электронно-возбужденных состояний J-агрегатов (T_J), характеризующихся поглощением в области 400-800 нм и временем жизни 360 мкс.

3.5. Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинатов лантанидов с макромолекулами и наночастицами.

В продолжение исследования Н-агрегатов фталоцианинов проведена серия экспериментов с двухпалубными димерами Фц лантанидов. Как оказалось, МФц₂ действительно обнаруживают свойства, присущие Н-димерам «классических» фталоцианинов, однако особенности строения таких димеров обуславливают и принципиально новые свойства, прежде всего возможность

существования в разных редокс-формах. Определены спектральные свойства двухпалубных дифталоцианиновых комплексов лантанидов $M\Phi_{12}$ ($M = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в многокомпонентных системах на основе мицелл, белков, полимеров и на поверхности наночастиц $n\text{SiO}_2$. В супрамолекулярных комплексах $M\Phi_{12}$ с макромолекулами и наночастицами обнаружены редокс-процессы, определяемые природой солибилизатора.

В хлороформе $\text{Ho}\Phi_{12}$, $\text{Er}\Phi_{12}$, $\text{Yb}\Phi_{12}$, $\text{Lu}\Phi_{12}$ существуют в нейтральной монарадикальной форме $[(\Phi_{12}^{2-})M^{3+}(\Phi_{12}^-)]^{\bullet 0}$ металлокомплексов и характеризуется Q-полосой при 660-664 нм с наличием поглощения меньшей интенсивности при 458-466 нм. В растворах ДМФА комплексы существуют в анионной форме $[(\Phi_{12}^{2-})M^{3+}(\Phi_{12}^{2-})]^-$. В электронных спектрах поглощения растворов комплексов наблюдается ряд полос: полоса Core (332 нм), Q_x -полоса при 616-620 нм и Q_y -полоса при 671-693 нм. С увеличением ионного радиуса металла-комплексобразователя происходит сдвиг Q_x -полосы в длинноволновую область, в то время как Q_y -полоса смещается гипсохромно.

На следующем этапе были подробно изучены спектры водных растворов супрамолекулярных комплексов двухпалубных лантанидных фталоцианинов, которые вводились в смесь в виде раствора в анионной форме. Спектральные изменения, наблюдаемые в результате окисления анионной формы двухпалубного фталоцианина в составе супрамолекулярного ассоциата, представлены на рисунке 13 на примере комплекса $\text{Yb}\Phi_{12}$ с хитозаном. Аналогичное поведение выявлено для металлокомплексов в составе анионных мицелл ДСН. В ряду $\text{Ho}\Phi_{12}$, $\text{Er}\Phi_{12}$, $\text{Yb}\Phi_{12}$, $\text{Lu}\Phi_{12}$ отмечено увеличение способности к окислению. Относительное содержание нейтральной монарадикальной формы $[(\Phi_{12}^{2-})\text{Lu}^{3+}(\Phi_{12}^-)]^{\bullet 0}$ зависит от концентрации металлокомплекса и максимально составляет 60%. Дифталоцианин гольмия в супрамолекулярных комплексах, напротив, представлен анионной формой $[(\Phi_{12}^{2-})\text{Ho}^{3+}(\Phi_{12}^{2-})]^-$ не менее чем на 85%. Наблюдаемое в ряду $\text{Ho}\Phi_{12}$, $\text{Er}\Phi_{12}$,

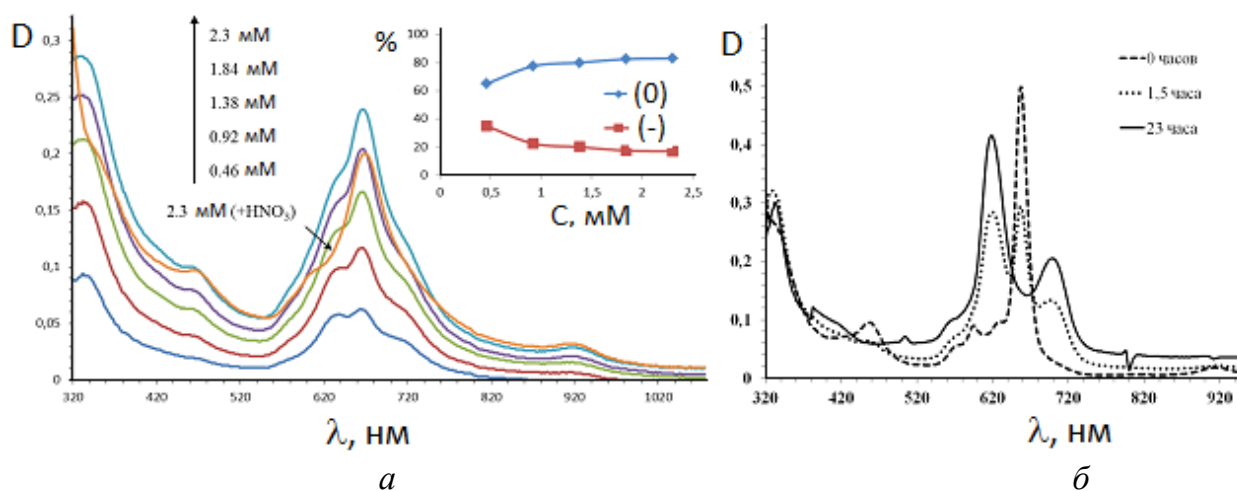


Рисунок 13. а - Электронные спектры $\text{Yb}\Phi_{12}$ в супрамолекулярных комплексах с хитозаном в воде (на вставке показано соотношение нейтральной монарадикальной и анионной форм $\text{Yb}\Phi_{12}$ (в % мол.) в зависимости от его концентрации). б - Изменение формы электронных спектров поглощения $\text{Yb}\Phi_{12}$ в присутствии $n\text{SiO}_2$ во времени.

YbФц₂, LuФц₂ различие в склонности к окислению коррелирует с потенциалом окисления этих металлокомплексов. В случае мицеллярной системы катионного ЦТАБ дифталоцианины сохраняют преимущественно анионную форму. Интересно отметить, что удаление кислорода из растворов супрамолекулярных комплексов МФц₂ не оказывает влияния на процентное соотношение их анионной и нейтральной форм, тогда как добавление азотной кислоты или гидразина-гидрата количественно переводит металлокомплексы соответственно в нейтральную и анионную формы.

Для дифталоцианинатов лантанидов наблюдается и обратный процесс (восстановление) в супрамолекулярных ассоциатах. Восстановление YbФц₂ из нейтральной монадикальной формы до анионной происходит при связывании с nSiO₂ в растворе этанола. Добавление металлокомплексов в этом случае проводили из хлороформа. Возможно, что в восстановлении YbФц₂ принимают участие электроны, локализованные на поверхности наночастиц nSiO₂, детектируемые методом ЭПР.

Таким образом, в супрамолекулярных системах наблюдается частичный или полный переход исходной анионной формы дифталоцианинов в нейтральную, за исключением мицеллярной системы ЦТАБ. Специфическое редокс-поведение дифталоцианиновых комплексов позволяет считать их перспективными веществами для разработки чувствительных элементов биосенсоров.

Глава 4. Эффекты агрегации хлоринов и порфиринов. Координационные и фотохимические свойства хлоринов в многокомпонентных системах.

4.1. Спектральные свойства хлоринов в растворах и супрамолекулярных системах.

Сопоставление электронных спектров Хл в растворителях ряда алканов (C₆-C₁₄) указывает на постоянство положения максимумов и практически полную идентичность формы спектров во всех гомологах, что подтверждает отсутствие взаимодействия с некоординирующими растворителями по иону магния. В растворах Хл в ряду одноатомных хлорорганических растворителей отмечается монотонный рост оптической плотности в обоих максимумах поглощения по мере увеличения числа атомов хлора и снижения полярности растворителя. Спектры Хл в ароматических углеводородах характеризуются постоянством полуширины и положения пиков вне зависимости от полярности растворителя, а также близкой формой спектра в области Q-полосы, встречающейся в случае отсутствия взаимодействия между молекулами некоординирующего растворителя с центральным ионом металла. В гомологическом ряду простых эфиров для первых трех членов отмечается прямая зависимость между числом атомов углерода в молекуле эфира и значениями функции поляризуемости, молярного коэффициента экстинкции и силы осциллятора спектрального перехода Q-полосы в спектре Хл.

При сравнении спектров Хл в первичных спиртах с числом атомов углерода от 1 до 5 максимальное значение экстинкции характерно для низших гомологов. Из сравнения параметров Q-полосы в зависимости от полярности и поляризуемости растворителей, взаимодействие спиртов с молекулой Хл происходит преимущественно за счет механизмов специфической сольватации. Наибольшее влияние на спектральные свойства Хл оказывают координирующие растворители, такие как пиридин, тетрагидрофуран, ДМСО, ДМФА и диоксан. Характерным отличием спектра Хл в пиридине является структура его Q_x-полосы, показывающая нахождение Хл в гексакоординированной форме (рисунок 14а).

В водно-мицеллярных растворах различной природы спектры Хл имеют близкую форму, однако существенно различаются значением коэффициента экстинкции в максимуме Q-полосы, расположенном вблизи 670 нм, а также демонстрируют преобладание длинноволновой компоненты В-полосы в растворах нейтрального ТХ-100 в отличие от ионогенных ПАВ. Характер изменения коэффициента экстинкции компонент В-полосы зависит от растворителя для одного и того же ПАВ (рисунок 14б).

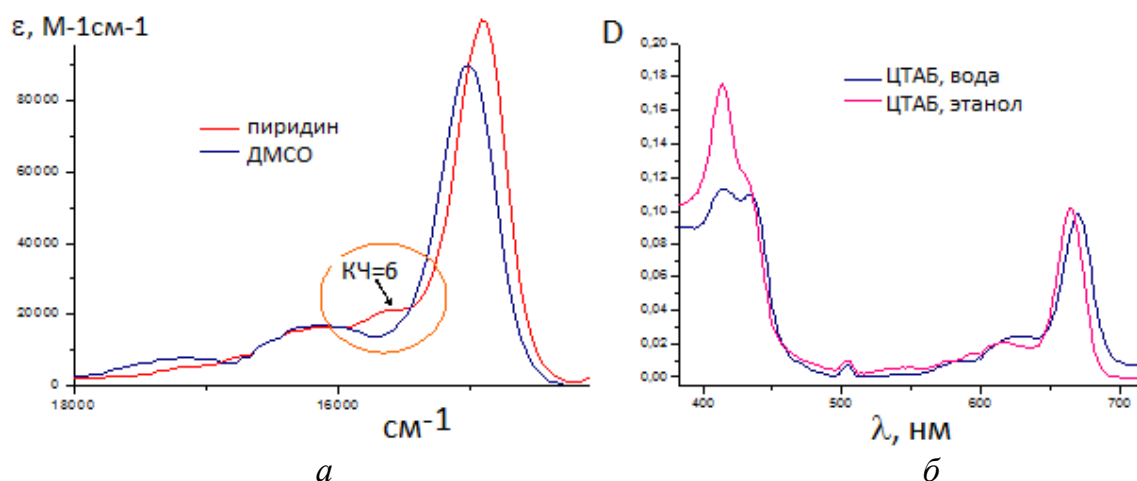


Рисунок 14. Электронные спектры Хл в пиридине, ДМСО (а) и в растворах ЦТАБ в воде и этаноле (б).

При переходе от водного раствора ПАВ к этанольному (с учетом изменения значения ККМ) для нейтрального ТХ-100 отмечается небольшое гипсохромное смещение максимума Q-полосы. При этом наблюдается изменение соотношения коэффициента экстинкции для В_x- и В_y-полос. Для катионного ЦТАБ спектры также характеризуются гипсохромным смещением в красной области у спиртового раствора относительно водного. Положение Q-полосы при 670 нм, по-видимому, отвечает аквакомплексу Хл. Спектры Хл в водных растворах в составе супрамолекулярных комплексов с полимерами и макромолекулами имеют одинаковую форму и характеризуются типичным для водных растворов максимумом поглощения при 670 нм. Изменение коэффициента экстинкции в Q-полосе свидетельствует о координации молекул хлорофилла с участием катиона магния.

В отличие от Хл его аналоги, лишённые алкильных заместителей, склонны к агрегации в многокомпонентных системах. Так, в молекуле Хеб содержатся три карбоксильные группы, обуславливающие зависимость агрегационного поведения тетрапиррола от рН среды. Так, в воде при рН 6.4 Хеб имеет электронный спектр, являющийся суперпозицией спектров мономеров и агрегатов. В области Q-полосы также наблюдается два максимума, отвечающих мономеру Хеб при 660 нм и его агрегатам при 645 нм. В ПМГК удается стабилизировать исключительно мономолекулярную форму Хеб. В комплексах с ПВП наблюдается поглощение как мономерной, так и агрегированной формы Хеб (рисунок 15). В мицеллах катионного ЦТАБ Хеб

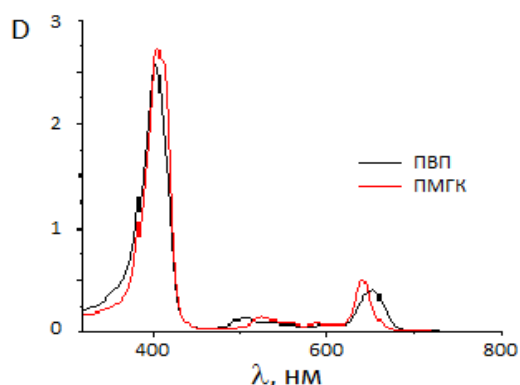


Рисунок 15. Электронные спектры Хеб ($2.0 \cdot 10^{-5}$ М) в 1%-ном растворе ПМГК и 2%-ном растворе ПВП.

вне зависимости от кислотности среды представлен мономолекулярной формой, тогда как в мицеллах анионогенного ДСН Хеб агрегирует при снижении рН, когда карбоксильные группы протонированы. Кроме варьирования рН среды диссоциации агрегатов хлорина e_6 удастся достичь использованием поликатионов. Поскольку полоса поглощения агрегатов имеет относительно небольшой гипсохромный сдвиг относительно Q-полосы мономолекулярной формы, можно сделать вывод, что образующиеся агрегаты близки по типу к Н-агрегатам, однако вопрос об их структуре открыт. Для ответа на этот вопрос были выполнены квантово-химические расчеты.

4.2. Агрегация хлорофилла и хлорофиллида и их координационные свойства в реакциях пероксида водорода.

Димеры хлоринов теоретически могут быть образованы из молекул в различных конформациях. Для расчетов в качестве модельного соединения использовали хлорофиллид (Хд) (рисунок 3).

Расчеты показывают, что наиболее энергетически выгодно располагать молекулы Хд в димерах друг над другом. Были проведены расчеты ряда димеров Хд, из которых выбирали агрегат, имеющий наибольшую энергию связи (рисунок 16а). Энергия связи димера Хд...Хд равна 38.8 ккал/моль, что по крайней мере на 1.2 ккал/моль больше той же величины для других конфигураций. Было рассмотрено несколько возможных конфигураций тримера Хд...Хд...Хд. На рисунке 16б показан агрегат, имеющий наибольшую энергию связи молекул, - 68.2 ккал/моль, что не менее чем на 3.3 ккал/моль больше, чем у всех остальных конфигураций тримера. Димеры и тримеры Хд имеют промежуточную структуру, близкую по типу к Н-агрегатам.

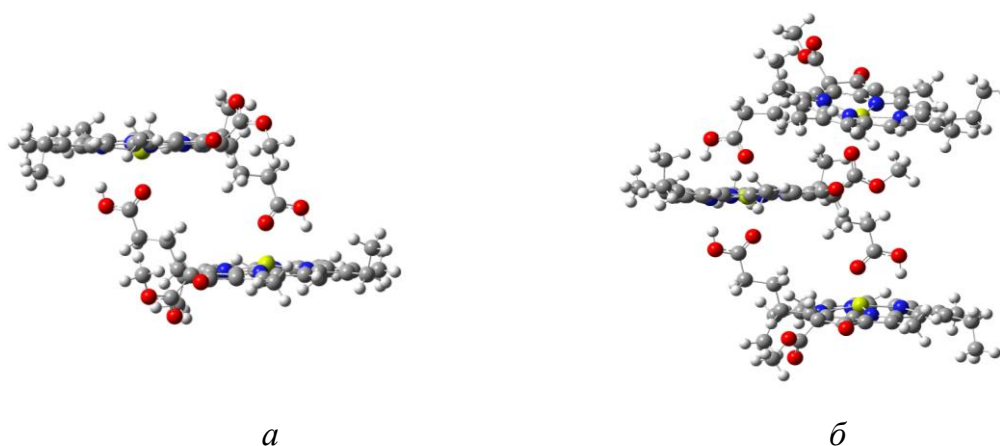


Рисунок 16. Димерный $\text{Хд}\dots\text{Хд}$ и тримерный $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}$ комплексы хлорофиллида.

Координационные свойства Хд и его агрегатов различны, что было обнаружено на примере взаимодействия с H_2O и H_2O_2 . Наиболее выгодное по энергии связи положение молекулы H_2O и H_2O_2 находится в центре макрокольца в окрестности катиона магния. Получаемая для таких координационных комплексов энергия связи как минимум на 40% больше, чем для любого иного положения. На рисунке 17а показана наиболее предпочтительная конфигурация комплекса $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$. Таким образом, молекулы H_2O и H_2O_2 внутрисферно координированы катионом магния при участии неподеленных электронных пар атома(ов) кислорода. Этот вывод подтверждается методом электронной спектроскопии. При последовательном добавлении H_2O_2 к раствору Хл изменяется лишь экстинкция полос, тогда как их положение по энергетической шкале остается неизменным. Это говорит о том, что координация H_2O_2 не меняет строение граничных орбиталей ВЗМО и НСМО и, следовательно, происходит без участия фрагментов хлороинового макроцикла. Расчеты показывают, что комплексы $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}$ характеризуются на 2.5 ккал/моль большей энергией связи, чем $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$. Для хлорофилла а так же, как и для Хд наиболее предпочтительной для координации является окрестность катиона магния. Энергия связи Хл с H_2O больше, чем с H_2O_2 примерно на 2.2 ккал/моль.

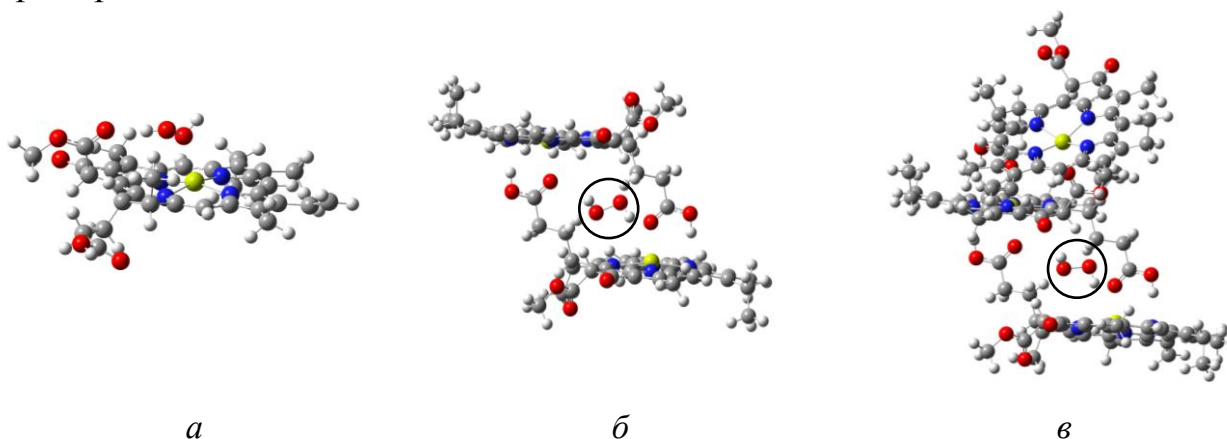


Рисунок 17. Структура координационных комплексов H_2O_2 с хлорофиллидом $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ (а), его димером $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$ (б) и тримером $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$ (в); молекула H_2O_2 выделена окружностью.

В комплексах с димерами Хд молекулы H_2O_2 могут находиться как с внешней стороны одного из макроколец (по типу $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$), так и между двумя молекулами Хд (структура типа $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$, изображенная на рисунке 17б). Аналогичным образом может быть координирована и молекула H_2O димерами Хд. Молекула H_2O_2 , размещенная между макроциклами Хд, имеет заметно бóльшую (на 2.8 ккал/моль) энергию связи, чем помещенная туда молекула H_2O . При размещении с внешней стороны димера комплекс имеет ненамного, на ~ 0.1 ккал/моль, бóльшую энергию связи с H_2O_2 , чем с водой. В случае тримеров Хд молекулы H_2O либо H_2O_2 так же могут быть координированы как с внешней стороны агрегата (структура типа $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ в случае пероксида водорода), так и располагаться между молекулами Хд (структура типа $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$, показанная на рисунке 17в). Наибольшую энергию связи с тримером Хд имеют молекулы, внедренные между макроциклами (отличие на 1.0-2.3 ккал/моль). При координировании H_2O и H_2O_2 внешней частью тримера превышение энергии связи H_2O_2 над энергией связи H_2O немного возросло по сравнению со связыванием с димером Хд и составило ~ 0.8 ккал/моль против ~ 0.1 ккал/моль. Таким образом, агрегаты хлоринов обнаруживают тенденцию к более прочному связыванию H_2O_2 по сравнению с H_2O .

4.3. Комплексообразование хлорофилла с биогенными фотохромными акцепторами электрона: перенос электрона и энергии.

Наряду с молекулярной агрегацией процессы самоорганизации разноименных молекул играют важнейшую роль в фотохимических процессах, что можно проследить на примере взаимодействия Хл с никотинамид-адениндинуклеотидфосфатом (НАДФ) и 2-метил-1,4-нафтохиноном (МНХ). Энергетика и динамика переноса электрона от Хл к НАДФ и хинонам изучены достаточно подробно, однако сложность молекулярной структуры НАДФ и МНХ и наличие полос поглощения в ближнем УФ- и видимом диапазонах не позволяют исключать и альтернативные пути взаимодействия с Хл, такие как комплексообразование и перенос энергии возбуждения.

Добавление к раствору Хл в водном этаноле НАДФ до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М не приводит к изменениям в электронном спектре Хл, однако квантовый выход флуоресценции Хл изменяется самым существенным образом, уменьшаясь при увеличении концентрации НАДФ на порядок. Перенос энергии электронного возбуждения от Хл к НАДФ по синглетным уровням исключен, так как полоса поглощения НАДФ (максимум поглощения 260 нм, длинноволновый край поглощения 300 нм) лежит в более коротковолновой области по отношению к полосе флуоресценции Хл. Наиболее вероятным механизмом тушения флуоресценции Хл в данном случае является перенос электрона между возбужденной молекулой Хл и акцептором электрона НАДФ. В пользу этого предположения свидетельствует наличие линейного участка на зависимости Штерна-Фольмера снижения квантового

выхода флуоресценции Хл с ростом концентрации НАДФ в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М (рисунок 18).

Наличие линейного участка на зависимости Штерна-Фольмера снижения квантового выхода флуоресценции Хл с ростом концентрации НАДФ в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М (рисунок 18) и неизменность положения максимума полосы флуоресценции Хл в данных условиях позволяет считать, что тушение флуоресценции и перенос электрона происходят по динамическому механизму, реализуемому при столкновительных взаимодействиях Хл и НАДФ. Однако при концентрации Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М и НАДФ более $5 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается существенная трансформация электронных

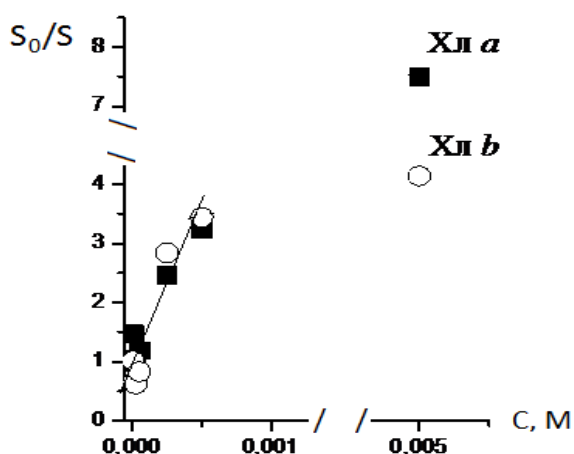


Рисунок 18. Зависимость тушения флуоресценции Хл а и Хл б от концентрации НАДФ в координатах Штерна-Фольмера.

спектров и спектров флуоресценции, которая в случае электронных спектров не может быть описана суперпозицией индивидуальных спектров Хл и НАДФ. Наблюдаемый эффект свидетельствует о взаимодействии между π -электронной системой Хл и молекулами НАДФ (образовании координационных комплексов). При этих количественных соотношениях Хл и НАДФ также происходит тушение флуоресценции Хл, по-видимому, по статическому механизму. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае хлорофилла *b*.

В смешанных этанольных растворах с концентрацией Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М и МНХ $6,7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ М электронные спектры имеют аддитивный характер с постоянством положения максимумов поглощения, а квантовый выход флуоресценции Хл линейно снижается с увеличением концентрации МНХ, что указывает на перенос электрона от фотовозбужденного Хл к молекуле МНХ. В случаях, когда концентрация МНХ превышает $1 \cdot 10^{-4}$ М, напротив, происходит усиление флуоресценции Хл при возбуждении на 430 нм вследствие индуктивно-резонансного переноса энергии от МНХ к Хл. Это объясняется тем, что полоса излучения МНХ и полоса поглощения Хл перекрываются, и на длине волны возбуждения 430 нм поглощают как Хл, так и МНХ. С повышением концентрации МНХ, когда доминирует перенос энергии с МНХ на Хл наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг (4 нм) длинноволновой полосы поглощения Хл, что может указывать на координационное взаимодействие между Хл и МНХ. По-видимому, процесс переноса энергии в данном случае имеет статический тип или сочетает в себе статический и динамический механизмы.

4.4. Агрегационное поведение порфиринов в многокомпонентных системах.

В случае молекул порфиринов наиболее распространенным типом самопроизвольной агрегации является образование Н-агрегатов. Однако, дипротонированные формы порфиринов обладают гидрофильно-липофильным балансом и геометрической предрасположенностью, идуцирующими агрегацию J-типа. Были рассмотрены протолитические равновесия ТФП, ТГФП, ТКФП и ТСФП (рисунок 19) в мицеллярных растворах различных ПАВ. Показано, что дипротонирование центральных атомов азота макроцикла происходит только в среде анионных ПАВ (ДСН и АОТ), стабилизирующих дикатионную форму хромофора с $\lambda_B = 438$ и $\lambda_Q = 654$ нм вблизи поверхности мицелл, в то время как ЦТАБ и ТХ-100 солюбилизируют только мономолекулярную форму порфирина с $\lambda_B = 418$ нм (рисунок 19а). Данный эффект связан с различием областей локализации хромофоров в мицеллах, что подтверждается данными спектрофлуориметрии, а также с существенным отличием локальных значений рН в приповерхностном слое мицелл, минимальных в случае анионных ПАВ за счет повышенной концентрации H^+ в адсорбционном слое.

Для гидрофобного ТФП наблюдается депротонирование при солюбилизации мономера в мицеллах неионогенного ТХ-100, объясняющееся более низким значением диэлектрической проницаемости в гидрофобном ядре, в то время как для амфифильного ТГФП, содержащего полярные гидроксильные группы, способные к образованию водородных связей, локализация в полиоксиэтиленовом слое не препятствует депротонированию хромофора в кислой среде. Кроме того, при внесении водной суспензии ТФП, содержащей неспецифические агрегаты, в мицеллярный раствор ТХ-100, происходит их разрушение в результате солюбилизации мономерной формы свободного порфиринового основания, сопровождающееся ростом интенсивности флуоресценции и полосы поглощения при 418 нм, которая соответствует мономерной форме хромофора (рисунок 19б).

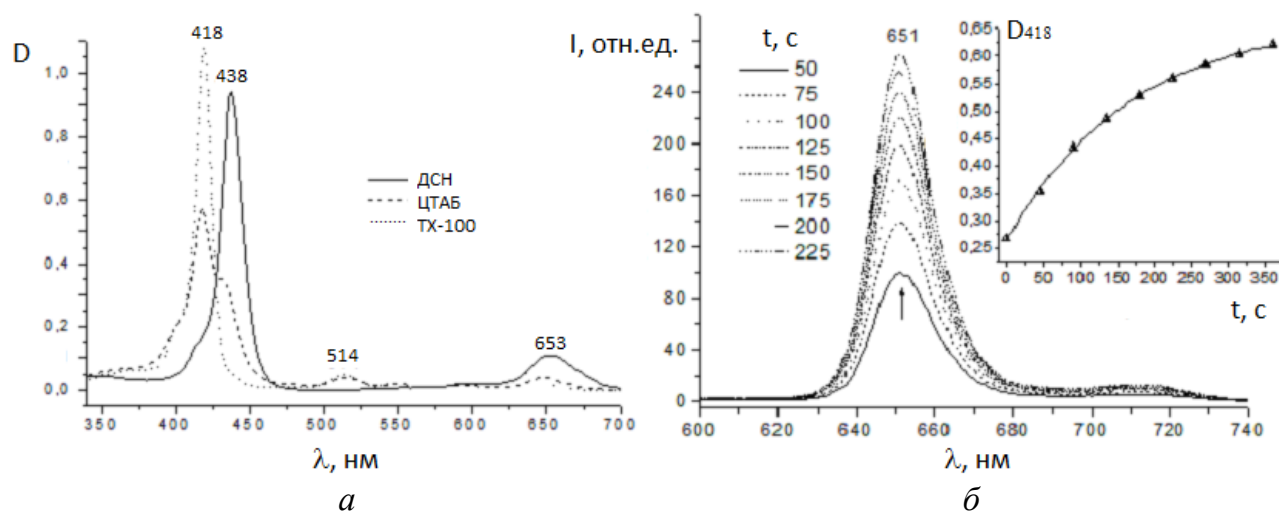


Рисунок 19. а – Сравнение электронных спектров ТФП в мицеллярных растворах различных ПАВ ($pH < 0.5$). б – Динамика спектров флуоресценции при солюбилизации ТФП ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) в мицеллярном растворе ТХ-100.

Для производных ТФП были получены гибридные ионные ассоциаты ТФП-ПАВ при внесении базового раствора ТФП в предмицеллярные растворы ДСН и АОТ с $\text{pH} \sim 0.5$. Полученные ионные ассоциаты по спектральным свойствам полностью соответствуют агрегатам J-типа (рисунок 19а). Образование ионных ассоциатов порфирина-ПАВ наблюдается в интервале концентраций ПАВ $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М при концентрации ДСН $5 \cdot 10^{-4}$ М и АОТ 10^{-4} М (рисунок 19), что составляет менее 5% от величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в нейтральном водном растворе, однако в точности совпадает с предмицеллярной областью концентраций данных детергентов для растворов с ионной силой $I = 0.5$ М. Учитывая влияние ионной силы раствора на ККМ ионогенных ПАВ, можно предположить формирование в данных условиях предмицеллярных агрегатов (в частности, димеров) ПАВ, способных к связыванию полярными сульфогруппами с дипротонированной формой порфиринового макроцикла, способствуя мостиковому связыванию отдельных хромофоров в агрегаты J-типа.

По данным ДСР, размеры ионных ассоциатов состава $n\text{ТФП} \cdot m\text{ДСН}$ в растворе составляют порядка сотен нанометров, однако со временем они достигают микронных размеров и представляют собой сильно вытянутые анизотропные частицы (рисунок 20а). УЗ-Диспергирование полученной суспензии агрегатов позволило снизить средний размер частиц до нескольких сотен нанометров. Методом СЭМ установлено, что высушенные на воздухе частицы ионных ассоциатов состава $n\text{ТФП} \cdot m\text{ДСН}$ образованы стержневидными структурами длиной в несколько микрон и толщиной в несколько сотен нанометров (рисунок 20б).

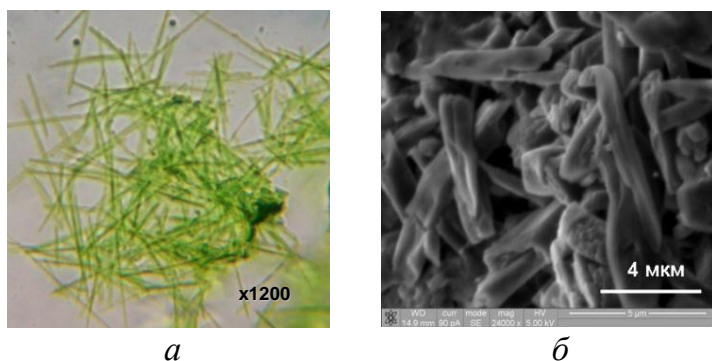


Рисунок 20. Оптическая (а) и электронная (б) микрофотографии частиц ионных ассоциатов состава $n\text{ТФП} \cdot m\text{ДСН}$, высушенных на воздухе.

Для ионных ассоциатов состава $n\text{ТФП} \cdot m\text{ДСН}$ обнаружено экситонное расщепление в спектрах КД в области характеристических полос поглощения J-агрегатов порфиринов, которое является результатом резонансного взаимодействия симметричных хромофоров с асимметричным расположением векторов дипольных моментов и относится к экситонной или супрамолекулярной хиральности. Однако, учитывая аддитивный характер сигнала КД, включающего в себя вклад как собственно дифференциального поглощения, так и дифференциального светорассеяния, двулучепреломления и линейной поляризации, необходимо было оценить вклад каждого из компонентов в полученные спектры. Проведенный с этой целью синхронный мониторинг электронных спектров и спектров КД в процессе образования

ионных ассоциатов n ТФП- m ДСН показал, что начальные этапы формирования J-агрегатов в растворе не сопровождаются увеличением интенсивности расщепления в спектрах КД, в то время как с ростом размеров агрегатов интенсивность экситонных куплетов и степень их асимметрии заметно возрастает (рисунок 21). Это подтверждает основной вклад анизотропного светорассеяния и линейной поляризации в возникновение КД-сигнала в данных системах, содержащих стержневидные частицы микронных размеров.

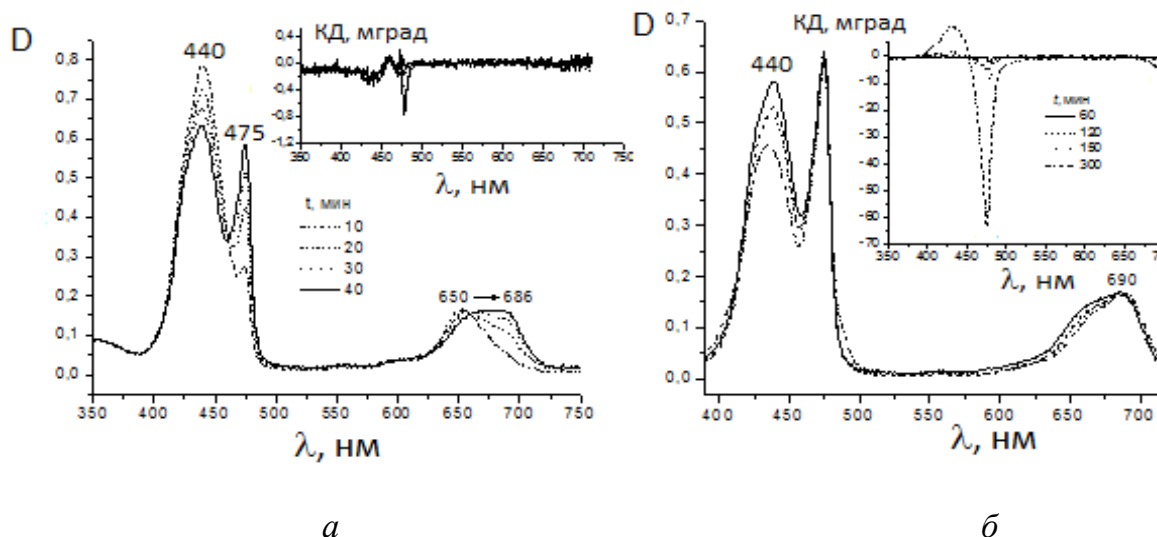


Рисунок 21. Динамика изменения электронных спектров и спектров кругового дихроизма (вставка) в процессе формирования ионных ассоциатов n ТФП- m ДСН в течение 40 мин (а) и 60-300 мин (б).

Таким образом, показано влияние локализации хромофора в мицеллах ПАВ на кислотно-основные свойства мезо-арилзамещенных порфиринов в водных растворах, выявлен процесс формирования ионных ассоциатов J-типа на основе производных ТФП с участием предмицеллярных агрегатов анионных ПАВ и показана роль побочных компонентов в возникновении КД сигналов в суспензиях ионных ассоциатов порфирин-ПАВ состава n ТФП- m ДСН.

Глава 5. Образование АФК при фотосенсибилизации и фотокатализе тетрапирролами.

5.1. Влияние гистидина на сенсибилизированную генерацию синглетного кислорода в комплексах с хлорофиллом.

С использованием методов DFT, CASSCF, SA-CASSCF, MCQDPT2, ХМСQDPT2 рассчитаны значения энергии межмолекулярного взаимодействия кислорода в основном и возбужденных состояниях с электронно-возбужденными и невозбужденными модельными комплексами хлорофилла. Оценена величина энергии активации образования и распада комплексов с кислородом. Рассчитаны излучательные электрические дипольные моменты 0-0 разрешенных S-S, T-T и запрещенных по спину S-T переходов с учетом спин-орбитального взаимодействия, константы скорости безызлучательных переходов, определяющие генерацию и дезактивацию $O_2 (^1\Delta_g)$. В качестве модели Хл выбран магниевый комплекс хлорина без заместителей (Хл1).

Детально рассмотрено влияние гистидина (Гис) на вероятность сенсibilизированной Хл1 генерации синглетного кислорода.

Связывание Гис в комплексе ${}^3({}^3\text{O}_2\cdots\text{Хл1}\cdots\text{Гис})$ приводит к существенному сдвигу атома магния в сторону молекулы Гис на 0.450 Å (рисунок 22а). В равновесных состояниях ${}^3({}^3\text{O}_2\cdots\text{Хл1})$ и ${}^3({}^3\text{O}_2\cdots\text{Хл1}\cdots\text{Гис})$, молекула кислорода остается в триплетном состоянии. Угол $\angle\text{Mg-O-O}$ в комплексе без Гис составляет 122.5°, в комплексе с гистидином – 118.6°. Рассчитанное в рамках DFT/RO-B3LYP равновесное расстояние $R(\text{Mg-O}_2)$ в комплексе без гистидина меньше (2.76 Å), чем в комплексе с Гис (3.23 Å). Координация кислорода катионом магния обеспечивается главным образом обменными взаимодействиями, а не π_g -МО, которые лишь незначительно смешиваются с $2p$ -АО атомов азота и углерода. Расстояния N–O между атомами кислорода и атомами азота пиррольного кольца остаются достаточно большими $R(\text{N-O}) = 3.48\text{--}3.50$ Å, и связи Mg–N (лиганд–металл) не ослаблены $R(\text{Mg-N}) = 2.06\text{--}2.13$ Å, поскольку нет усиления связи N–O. Перенос зарядовой плотности между кислородом и порфириновым кольцом отсутствует.

Из расчетов *ab initio* и DFT следует, что связь с кислородом в $(\text{O}_2\cdots\text{Хл1})$ и $(\text{O}_2\cdots\text{Хл1}\cdots\text{Гис})$ не только в основном, но и во всех других спиновых

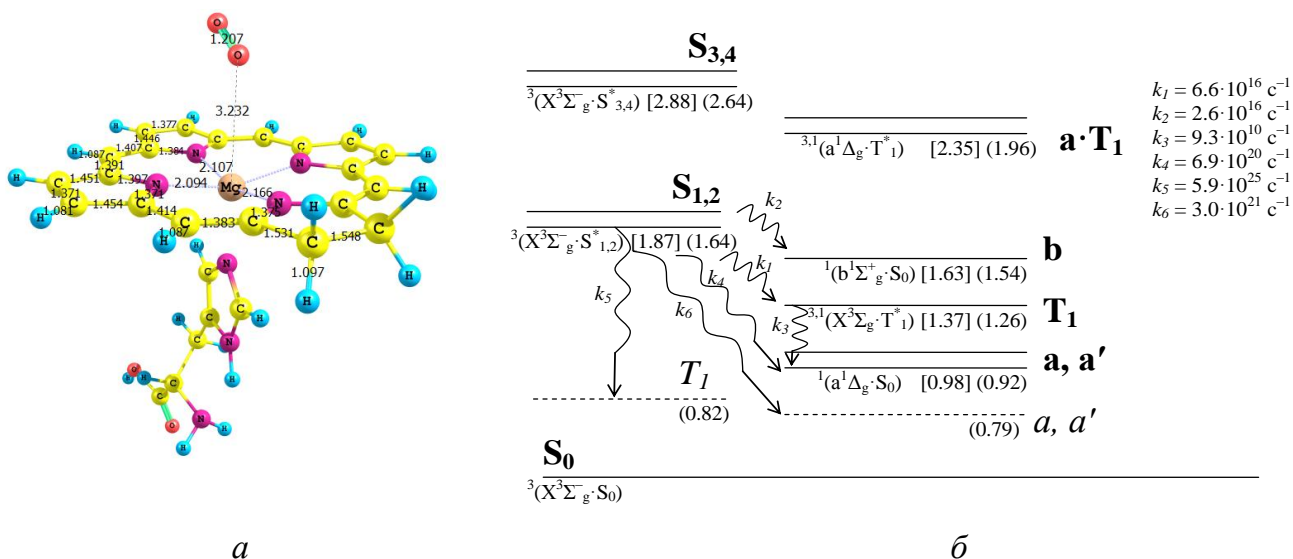


Рисунок 22. а - Геометрическая структура комплекса ${}^3(\text{O}_2\cdots\text{Хл1}\cdots\text{Гис})$. б - Электронные уровни (эВ) $\text{O}_2\cdots\text{Хл1}$ и константы скорости переноса энергии (k_{1-5}). Штриховые линии соответствуют энергетическим уровням в присутствии гистидина.

состояниях в значительной степени имеет слабый межмолекулярный характер. Энергии распада кислородных комплексов без гистидина, полученные в рамках метода CASSCF, лежат в интервале 0.020-0.092 эВ.

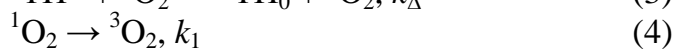
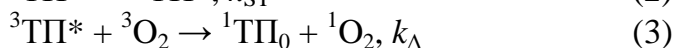
Важным эффектом, выявленным для основных состояний в комплексах ${}^3({}^3\text{O}_2\cdots\text{Хл1})$, ${}^3({}^3\text{O}_2\cdots\text{Хл1}\cdots\text{Гис})$ на основе *ab initio* расчетов, является смешивание МО гистидина с орбиталями Хл1, что должно сказываться на величине энергий возбужденных состояний, а также на взаимном расположении и глубине минимумов на их электронных термах. Это объясняет устойчивость кислородных комплексов Хл1. Координация гистидина в

комплексе $O_2 \dots Хл1 \dots Гис$ приводит к уменьшению энергии триплетного состояния до значения 0.82 эВ (рисунок 22б), что делает невозможной спиновую конверсию кислорода, требующую ~ 1 эВ. Понижение энергии состояний $^{3,1}(X \cdot T_1)$ в комплексе $O_2 \dots Хл1 \dots Гис$ по сравнению с комплексом $O_2 \dots Хл1$ объясняется изменением структуры МО, ответственных за формирование возбужденных состояний $^{3,1}(X \cdot T_1)$ комплекса $O_2 \dots Хл1 \dots Гис$ и изменением величины обменных интегралов, включающих данные орбитали.

5.2. Образование синглетного кислорода при фотосенсибилизации магниевыми комплексами тетрапирролов.

Определение кинетических и фотохимических параметров генерации активных форм кислорода при фотосенсибилизации магниевыми комплексами тетрапирролов показывает, что природа центрального иона металла является определяющим фактором в дезактивации образующегося 1O_2 . Оценку эффективности генерации 1O_2 проводили по анализу кинетики накопления эндопероксида антрацена (Ан) в органических средах и H_2O_2 – в водных.

Процесс, происходящий при фотовозбуждении тетрапирролов в системах, содержащих антрацен и кислород, включает следующие стадии:



здесь ТП – тетрапиррол, k_{ST} – константа скорости интеркомбинационной конверсии, k_{Δ} – константа скорости тушения триплетного состояния тетрапиррола $^3ТП^*$ кислородом, k_1 – константа скорости дезактивации 1O_2 (величина, обратная времени жизни), k_2 – константа скорости реакции 1O_2 с антраценом. Величину квантового выхода $\Phi(АнO_2)$ можно представить как $\Phi(АнO_2) = \Phi_T \cdot \gamma_{\Delta} \cdot \gamma(АнO_2)$, Φ_T – квантовый выход образования $^3ТП^*$, γ_{Δ} – вероятность образования 1O_2 при тушении $^3ТП^*$ молекулярным кислородом, $\gamma(АнO_2)$ – вероятность окисления антрацена до эндопероксида. Произведение $\Phi_T \cdot \gamma_{\Delta}$ представляет собой абсолютный квантовый выход генерации синглетного кислорода $\Phi(^1O_2)$.

Вероятность образования 1O_2 , найденная из кинетического анализа тушения $^3ТП^*$ кислородом, определяется как $\gamma_{\Delta} = k_{\Delta} \cdot [O_2] \cdot \tau_T / (1 + k(O_2) \cdot [O_2] \cdot \tau_T)$, где τ_T – время жизни $^3ТП^*$ в присутствии кислорода, $k(O_2)$ – константа скорости тушения $^3ТП^*$ кислородом, включающая все типы тушения. Для свободных оснований тетрапирролов, их комплексов с магнием и других непереходных металлов $\tau_T \geq 0.1$ мс и $k(O_2) = (2 \pm 1) \cdot 10^9$ М $^{-1}$ с $^{-1}$. Концентрация растворенного O_2 в водных растворах составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ М, а в органических средах она выше в 5-20 раз. Подстановка значений τ_T , $k(O_2)$ и $[O_2]$ в выражение для γ_{Δ} приведет к упрощенной зависимости $\gamma_{\Delta} = k_{\Delta} / k(O_2)$. Однако, для мономолекулярных тетрапирролов генерация 1O_2 является доминирующим процессом тушения

³ТП*, и на практике константы k_{Δ} и $k(\text{O}_2)$ не различаются сильнее, чем в 0.7-1.3 раза, что позволяет принять $\Phi_{\text{T}} \approx \Phi(^1\text{O}_2)$.

В соответствии со схемой процесса сенсibilизированного окисления Ан величина $\gamma(\text{AnO}_2)$ определяется как $\gamma(\text{AnO}_2) = k_2[\text{O}_2]/(k_1 + k_2 \cdot [\text{O}_2])$. Константу k_1 можно вычислить из данных о времени жизни ¹O₂, измеренных во многих растворителях. Так, в EtOH оно составляет 15 мкс, в D₂O – 67 мкс, в смеси EtOH/D₂O – 26 мкс, в бензоле – 31 мкс, в CHCl₃ – 60 мкс, в CCl₄ – 700 мкс. Значение константы k_2 было определено из известных величин $\Phi(^1\text{O}_2)$, $\Phi(\text{AnO}_2)$ и k_1 для свободных оснований тетрапирролов в CHCl₃. Для данных тетрапирролов k_2 не зависит от структуры и составляет $(6.1-6.3) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Из сопоставления данных таблицы 3 видно, что величины $\gamma(\text{AnO}_2) = \Phi(^1\text{O}_2)/\Phi(\text{AnO}_2)$ близки для Хл, БХл и ПХл в CCl₄, но различны для Хл и Фф в D₂O с добавкой детергента. Квантовые выходы $\Phi(^1\text{O}_2)$ для Хл и Фф в D₂O близки, и можно было бы ожидать и близких значений $\Phi(\text{AnO}_2)$. Наблюдаемый результат можно объяснить, основываясь на данных о дезактивации ¹O₂ тетрапирролами. На примере бактериохлоринов было показано, что магниевые

Таблица 3. Квантовые выходы и константы скорости фотосенсibilизированного образования AnO₂ и H₂O₂.

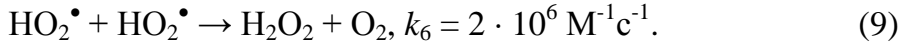
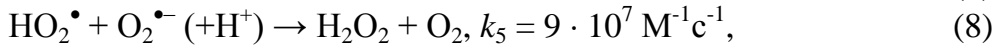
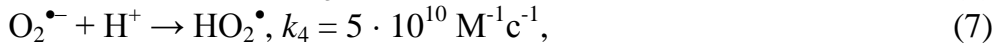
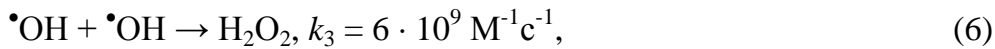
ТП	Растворитель (подложка)	$\Phi(^1\text{O}_2)$	$\Phi(\text{AnO}_2)$	$k_{\text{эф}}(\text{AnO}_2), \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$	$k_{\text{эф}}(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$
Хл	CCl ₄	0.57	0.012	68	–	–
Хл	CCl ₄ /H ₂ O	~0.57	0.012	66	0.00011	12
Хл	CHCl ₃	~0.06	0.0021	12	–	–
Хл	EtOH/H ₂ O	<0.02	<0.001	<0.1	<10 ⁻⁵	<0.1
Хл	H ₂ O/Сг	–	–	–	0.00017	–
Хл	ТЭА/H ₂ O/Сг	–	–	–	0.00026	–
Хл	Морф/H ₂ O/Сг	–	–	–	0.00031	–
Хл	Гис/H ₂ O/Сг	–	–	–	0.00043	–
Хл	ТХ-100/H ₂ O	~0.06	0.0021	10	0.00002	4.1
Хл	ТХ-100/D ₂ O	0.35	0.0072	36	0.00007	8.1
БХл	CCl ₄	0.60	0.013	73	–	–
ПХл	ТХ-100/D ₂ O	0.84	0.019	86	0.00016	18
Фф	ТХ-100/D ₂ O	~0.35	0.0024	94	–	–
Фф	H ₂ O/Сг	–	–	–	0.00042	–
МгФц	ТХ-100/D ₂ O	0.06-0.3	0.0068	34	0.00008	10.2
МгФц	ДМФА/H ₂ O	–	<0.001	<0.1	<10 ⁻⁵	<0.1

производные более активны в тушении ¹O₂ по сравнению со свободным основанием БХл. Эти данные согласуются с квантово-химическими расчетами, согласно которым атом металла является наиболее предпочтительным сайтом связывания кислорода. Так, константы скорости тушения ¹O₂ пигментами БХл и БФф (где БФф – бактериофеофетин *a*) k_q составляют $(9 \pm 2) \cdot 10^8$ и $(0.12 \pm 0.01) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ в CCl₄ и $(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^8$ и $(0.3 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ в эфире. Следовательно, константа скорости реакции ¹O₂ с Ан – эффективная величина, определяемая соотношением k_2 и k_q . Величину

$\gamma(\text{АнО}_2)$, таким образом, можно считать постоянной в одном и том же растворителе только для комплексов тетрапирролов с определенным металлом.

5.3. Фотохимическое образование АФК и атомарного водорода в присутствии хлорофилла и его агрегатов.

В водных системах Хл фотосенсибилизирует образование H_2O_2 ; интермедиатом этого процесса является $^1\text{O}_2$. Превращение $^1\text{O}_2$ происходит с образованием АФК, таких как $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\text{HO}_2\cdot$. Эффективность генерации H_2O_2 существенно зависит от рН раствора: в щелочной среде образование H_2O_2 может происходить за счет рекомбинации радикалов $\cdot\text{OH}$, а в кислой – с участием частиц $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\text{HO}_2\cdot$ (рисунок 23а). При этом протекают следующие реакции с известными константами скорости:



В случае определения $^1\text{O}_2$ по продукту его превращения H_2O_2 в водной фазе величина $\gamma(\text{H}_2\text{O}_2) = \Phi(^1\text{O}_2)/\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$ будет зависеть от соотношения констант скорости k_3, k_4, k_5, k_6 и количества радикальных и анион-радикальных форм кислорода, зависящего от рН. Следует отметить, что помимо реакций (6)-(9) возможен целый ряд других превращений активных форм кислорода, что усложняет кинетический анализ. Однако, существует возможность, используя в качестве стандарта тетрапиррол (или его металлокомплекс) с известной непосредственно измеренной для него величиной $\Phi(^1\text{O}_2)$ и зная $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$, определить значение $\gamma(\text{H}_2\text{O}_2)$, которое далее можно использовать для определения $\Phi(^1\text{O}_2)$ в сложных водных системах, например, в суспензиях силикагеля с адсорбированными комплексами тетрапирролов с одним и тем же металлом. Как видно из данных таблицы 3, наблюдается корреляция между значениями $\Phi(^1\text{O}_2)$ и $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Генерация H_2O_2 происходит также при фотовозбуждении Хл, адсорбированного в форме Н-агрегатов на силикагеле (рисунок 24). Добавление

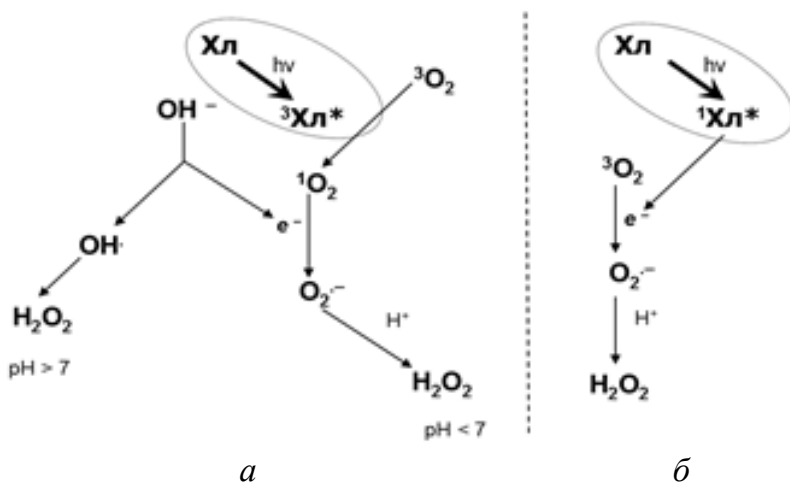
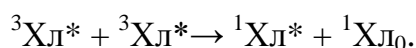


Рисунок 23. Схема реакций фотохимической генерации H_2O_2 в присутствии мономолекулярного (а) и Н-агрегированного Хл (б).

оснований Льюиса, - триэтиламина, морфолина и гистидина стимулирует образование H_2O_2 (рисунок 24). По-видимому, аксиальная координация азотсодержащих молекул катионом магния облегчает взаимодействие агрегатов Хл и кислорода, приводящее к образованию АФК. Наблюдаемый эффект представляет интерес в отношении наблюдаемого в эксперименте ускорения генерации H_2O_2 , фотоиндуцированной Хл в комплексе с БСА. Тем не менее для агрегатов Хл фотосенсибилизирующая активность снижена не менее, чем на порядок в реакции образования $АнО_2$ в связи с характерной для Н-агрегатов триплет-триплетной аннигиляцией:



Зависимость фотохимической активности тетрапирролов от степени их агрегации может служить основой для направленного получения веществ с заданными люминесцентными или фотохимическими свойствами. Схематично процесс образования H_2O_2 , фотоиндуцированного агрегатами Хл, представлен на рисунке 23б. В данном случае имеет место механизм фотопереноса электрона с агрегатов Хл на кислород, тогда как в системах с мономолекулярным Хл доминирует механизм триплет-триплетного переноса энергии на кислород с образованием 1O_2 .

Кроме того, Н-агрегаты Хл способны выступать донорами электронов для восстановления $H_2PO_4^-$ с последующим элиминированием атома водорода в среду. При облучении замороженных систем Хл- NaH_2PO_4 в спектрах ЭПР наблюдается появление и рост сигнала катион-радикала хлорофилла $Хл^{\bullet+}$ и сигнал атома водорода, состоящего из двух узких линий с константой сверхтонкого взаимодействия $a_H = 0.05$ Тл, по схеме:



что свидетельствует о фоторазделении зарядов в системе Хл- NaH_2PO_4 . В присутствии перехватчика электрона KNO_3 сигнал ЭПР атома водорода исчезает и регистрируется сигнал анион-радикала NO_3^{2-} . В случае добавления МНХ сигнал атома водорода в ~ 2.5 раза меньше, чем в отсутствие нафтохинона. Данный результат представляется важным при рассмотрении роли эндогенных ионов и оксикислот в функционировании фотосинтетической электронтранспортной цепи.

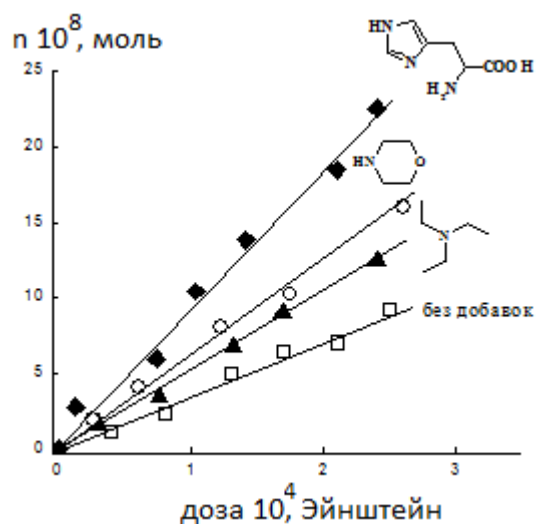


Рисунок 24. Зависимости количества образующегося H_2O_2 в присутствии Хл в суспензии Сг- H_2O ($1 \cdot 10^{-8}$ моль Хл на 1 мл суспензии) и добавок ($1 \cdot 10^{-5}$ М) триэтиламина, морфолина и Гис от дозы поглощенного Хл света.

5.4. Фотосенсибилизирующая активность фталоцианинатов алюминия и цинка, нанесенных на наночастицы монтмориллонита.

Изучена эффективность сенсибилизирующего действия фотокатализаторов, полученных при обработке фталоцианинатами алюминия или цинка модифицированного катионным ПАВ монтмориллонита (МКПМ). Для этих систем определены скорости и квантовые выходы расходования акцептора - 9,10-дифенилантрацена (ДФА) - при облучении видимым светом пленок ПММА и дисперсий в толуоле, содержащих разработанные фотокатализаторы, и по этим данным оценены квантовые выходы генерирования синглетного кислорода.

Найдены условия получения на наночастицах мономолекулярной и агрегированных форм металлокомплексов, отличающихся фотохимическими свойствами. Обнаружено, что при облучении видимым светом пленок ПММА, содержащих АІСІФц-МКПМ (2.2-3.8% масс. АІСІФц), происходит расходование ДФА. Основной механизм сенсибилизирующего действия АІСІФц заключается в генерировании $^1\text{O}_2$. Таким образом, нанесенные на МКПМ фталоцианинаты алюминия и цинка являются эффективными фотосенсибилизаторами. Использование МКПМ дает возможность внедрять фталоцианины на уровне близком к молекулярному в системы, в которых Фц не растворимы.

Глава 6. Распад пероксида водорода при катализе и фотокатализе тетрапирролами.

6.1. Фотокаталитическое разложение H_2O_2 в присутствии молекулярного и агрегированного хлорофилла.

При накоплении определенного количества пероксида водорода с его образованием начинает конкурировать процесс его разложения. В этом случае Хл можно рассматривать в качестве фотокатализатора как образования пероксида водорода, так и распада H_2O_2 с выделением кислорода и воды. Последняя из упомянутых реакций представляет интерес в свете обсуждения роли пероксида водорода в образовании фотосинтетического кислорода.

Иммобилизованный на силикагеле Хл проявляет фотокаталитическую активность в процессе разложения H_2O_2 . Скорость каталитического распада H_2O_2 (w) можно выразить как:

$$w = k_{\text{эф}} [\text{Хл}]^n [\text{H}_2\text{O}_2]^m,$$

где $k_{\text{эф}}$ - эффективная константа скорости, $[\text{Хл}]$ - количество катализатора в расчете на литр реакционной смеси. Так как $[\text{Хл}] = \text{const}$, то, обозначив $k_{\text{эф}} [\text{Kat}]^n$ как $k_{\text{набл}}$, наблюдаемую константу скорости, получим:

$$w = k_{\text{набл}} [\text{H}_2\text{O}_2]^m.$$

Кинетика разложения H_2O_2 в полулогарифмических координатах графически выражается прямыми линиями независимо от величины адсорбции Хл, что позволило принять (псевдо)первый порядок реакции по H_2O_2 ($m = 1$). Рассмотрены кинетические особенности разложения H_2O_2 при облучении видимым светом водных суспензий H_2O_2 -Хл.

Фотокаталитическая активность Хл увеличивается с ростом его содержания (концентрации), в том числе и в интервалах существования агрегатов Хл. Так, в адсорбционных системах, для которых даже при содержании меньше монослоя Хл адсорбируется в виде «островков», увеличивается фотокаталитическая активность Хл с увеличением содержания пигмента. Концентрационные зависимости фотоактивности имеют экстремальный характер, и, по-видимому, сложные многомолекулярные агрегаты Хл, а также полностью сформированные монослои малоактивны фотохимически, тогда как активность агрегатов (димеров и мультимеров) Хл выше по сравнению с изолированными молекулами (рисунок 25а). В двухфазных системах ССl₄-вода с концентрацией Хл $3 \cdot 10^{-5}$ М, когда доля димеров Хл...Хл составляет $\omega = 60\%$, наблюдается максимальная скорость распада H₂O₂ (рисунок 25б).

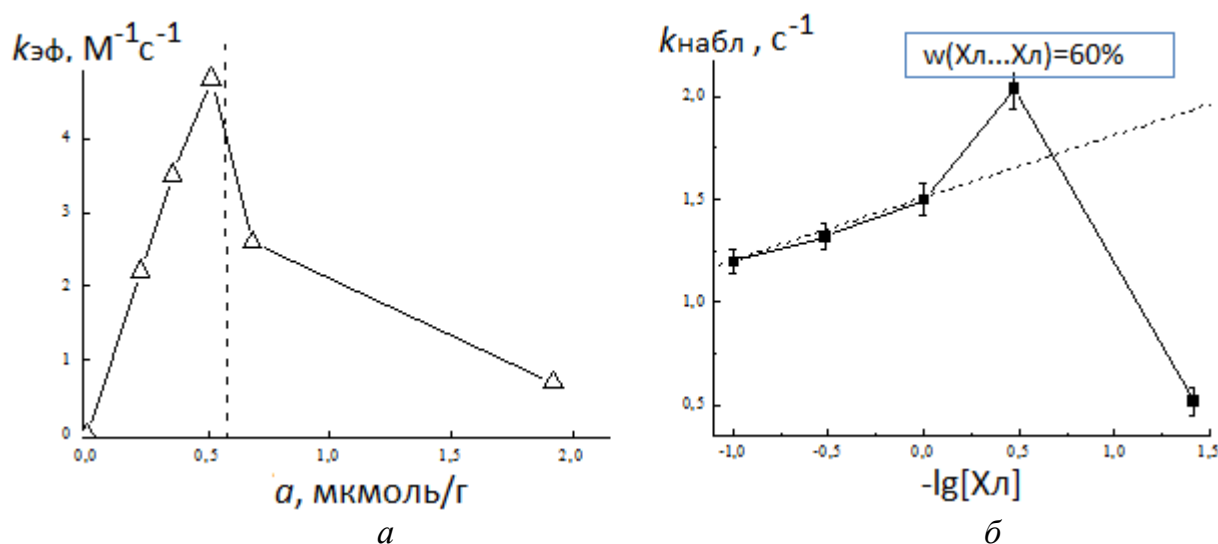


Рисунок 25. а - Фотокаталитическое разложение H₂O₂ ($k_{эф}$) в зависимости от величины адсорбции Хл на силикагеле в водной суспензии ($[H_2O_2]_0 = 0.1$ М); $k_{эф} 10^2$ - эффективная константа скорости. б - Константа скорости фотокаталитического разложения H₂O₂ (10⁵ с⁻¹) в двухфазной системе ССl₄-вода в зависимости от концентрации Хл ($[H_2O_2]_0 = 0.08$ М).

Наблюдаемый эффект обусловлен тремя причинами. Во-первых, как было показано выше, в агрегатах Хл облегчается координация молекул пероксида водорода. Во-вторых, известно, что при Н-агрегации Хл наблюдается отрицательный сдвиг редокс-потенциала в возбужденном состоянии, и, следовательно, изменяется ΔG^0 реакции переноса электрона с Хл на H₂O₂. В-третьих, в составе агрегатов образующийся в ходе отрыва электрона катион-радикал хлорофилла, по всей видимости, стабилизирован взаимодействием с соседними молекулами пигмента.

Из полученных результатов видно, что фотокаталитическая активность иммобилизованного на силикагеле Хл в реакции разложения H₂O₂ падает при достижении степени заполнения поверхности частиц силикагеля, превышающей монослой. По всей видимости, с увеличением удельного

содержания Хл растет поверхностное количество его сложных агрегатов, в которых либо возникают стерические затруднения координирования H_2O_2 , либо существуют каналы дезактивации возбужденных состояний молекул Хл.

*6.2. Аномальный эффект стабилизации хлорофилла в комплексах с поли-*N*-винилпирролидоном и пероксидом водорода.*

Эксперименты по изучению устойчивости к действию света Хл в комплексах с поли-*N*-винилпирролидоном ($\sim 10^{-5}$ М Хл в 1-10%-ном водном растворе ПВП), показывают, что добавление пероксида водорода приводит не к ускорению фотодеструкции пигмента, как можно было ожидать, а к ее замедлению приблизительно вдвое. Для объяснения аномального эффекта стабилизации Хл в комплексах с ПВП и H_2O_2 было сделано предположение, что молекулы H_2O_2 или ассоциаты этих молекул, связываясь посредством водородных связей с макромолекулами ПВП, «сшивают» полимерную цепь так, что молекулы Хл оказываются стерически недоступными для взаимодействия с окислителем (кислородом или пероксидом водорода). Об уникальной способности ПВП связывать H_2O_2 до 50-60% масс. хорошо известно, хотя механизм связывания H_2O_2 с ПВП не вполне ясен. Предполагается, что в комплексах с ПВП молекулы H_2O_2 образуют ассоциаты, в которых каждая последующая молекула связана с предыдущей двумя эквивалентными водородными связями, причем присоединение второй и последующих молекул H_2O_2 энергетически более выгодно, чем первой. Рассмотрено связывание ПВП и H_2O_2 методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии с привлечением квантово-химических расчетов.

Образцы поперечно-сшитого ПВП после пропитки водными растворами H_2O_2 от 4 до 40% масс. и длительного выдерживания на воздухе не содержали связанной воды, но продолжали удерживать H_2O_2 . В зависимости от количества введенного H_2O_2 его десорбция происходила при температуре от 94.7 до 110.0 °С. По данным хроматомасс-спектрометрии отрыв H_2O_2 сопровождается разложением на кислород и воду. Таким образом, H_2O_2 образует с ПВП устойчивые комплексы, структура которых зависит от соотношения компонентов. Предварительно координированные с ПВП молекулы Хл, таким образом, могут испытывать стерические затруднения для взаимодействий.

С помощью квантово-химических расчетов определены энергии связи для систем *N*-винилпирролидон – пероксид водорода и *N*-винилпирролидон – вода. Рассмотрена структура комплексов, образованных *N*-винилпирролидоном и цепочкой молекул H_2O_2 . Результаты расчетов согласуются с тем, что полимер образует прочные комплексы с H_2O_2 , что может создавать стерические затруднения для химического взаимодействия (деструкции) связанных с полимером молекул Хл. Полученные результаты согласуются с тем, что ПВП образует прочные комплексы с H_2O_2 , причем связанные молекулы H_2O_2 могут быть выстроены в цепочки из 2-3 звеньев и, вероятно, служить своеобразными сшивками полимерной цепи.

6.3. Фотокаталитическая активность металлокомплексов тетрапирролов в распаде H_2O_2 .

Проведен кинетический анализ фотокаталитической активности комплексов тетрафенилпорфирина и фталоцианина в процессе разложения H_2O_2 . Для реакции разложения H_2O_2 использовали тетрапирролы, адсорбированные на силикагеле с известной степенью иммобилизации ($v_{им}$). Кинетические параметры процесса приведены в таблице 4.

Таблица 4. Кинетические параметры фотокаталитической активности комплексов ТФП и Фц, адсорбированных на силикагеле, в реакции разложения H_2O_2 (рН 8.5, 20 °С)*.

Тетрапиррол	$v_{им}$, мкмоль/г	N/V, моль/мл	$k_{наб} \cdot 10^5$, с ⁻¹	$k_{эф}$, М ⁻¹ с ⁻¹
CrClТФП	66	1.32	2.27	0.018
CuТФП	56	1.11	2.27	0.020
ZnТФП	55	1.10	4.35	0.040
CdТФП	52	1.03	0.60	0.006
SnCl ₂ ТФП	52	1.03	1.11	0.011
FeClТФП	21	0.41	18.0	0.439
MgТФП	49	0.98	5.0	0.051
YbL'ТФП**	57	1.14	1.82	0.016
ZnФц	55	1.10	6.27	0.057
AlClФц	45	0.90	3.96	0.044
GaClФц	45	0.90	4.14	0.046
InClФц	45	0.90	5.49	0.061
MnФц	55	1.10	54.5	0.495
FeФц	48	0.96	39.4	0.410
SiCl ₂ Фц	45	0.90	2.52	0.028
SnCl ₂ Фц	45	0.90	2.88	0.032
V=OФц	45	0.90	2.34	0.026

Примечание. * $k_{эф}$ – эффективная константа скорости, N – количество моль (фото)катализатора, V – объем реакционного раствора, $k_{наб}$ – наблюдаемая константа скорости, выражаемая как $k_{эф}(N/V)^n$, поскольку скорость распада H_2O_2 $w = k_{эф}(N/V)^n [H_2O_2]^m$, где N/V , n и $m = 1$ не изменяются. **С катионом иттербия координирована молекула ацетилацетона (L').

Разложение H_2O_2 под действием видимого света происходит в случае всех комплексов тетрапирролов. Тетрапиррольные комплексы Fe^{III}, Mn^{II}, Cr^{II} и Cu^{III} активны в распаде H_2O_2 в отсутствие освещения. Каталитическая активность этих металлокомплексов при освещении не изменялась. Комплексы ТФП с магнием и цинком, хлорофилл и комплексы фталоцианина с цинком и непереключаемыми металлами группы IIIA проявляют наибольшую активность в фотокаталитическом разложении H_2O_2 .

Следует отметить, что при указанных степенях иммобилизации металлокомплексы тетрапирролов находятся на поверхности частиц силикагеля в форме отдельных молекул и Н-агрегатов согласно спектрам отражения. Важно, что агрегация тетрапиррольных макроциклов не снижает координирование и скорость распада H_2O_2 . Напротив, для Хд квантово-химическими расчетами показано увеличение прочности координационных комплексов в ряду $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$, $\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}$ (см. раздел 4.2). Энергия связывания H_2O_2 с Хд увеличивается при переходе от мономолекулярного Хд к его димеру и тримеру, причем координирующим фрагментом молекулы является ион магния.

Ранее в экспериментах по изучению эффекта Беккереля на фотоэлектродах, модифицированных комплексами ТФП и Фц, была определена их активность в генерации фотопотенциала. Сравнительный анализ показывает, что существует линейная корреляция между фотокаталитическими и фотоэлектрохимическими свойствами комплексов тетрапирролов с d^0 - и d^{10} -элементами (рисунок 26). Для комплексов ТФП и Фц с переходными металлами такая корреляция не прослеживается. Общность между фотовольтаическими и фотокаталитическими свойствами металлокомплексов тетрапирролов обусловлена способностью молекул с высоким квантовым выходом генерировать долгоживущие триплетные возбужденные состояния.

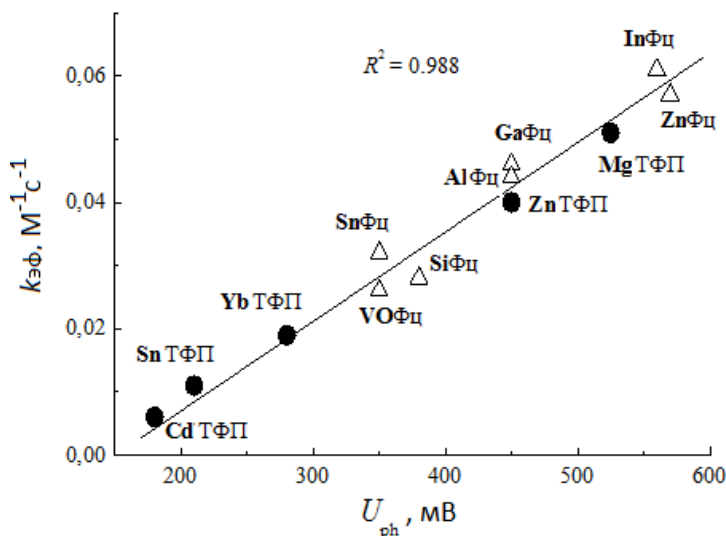


Рисунок 26. Линейная корреляция между фотокаталитической активностью комплексов ТФП (кружки) и Фц (треугольники) и величиной генерированного ими фотопотенциала (структуру экстралигандов см. в таблице 4).

6.4. Влияние состава среды на разложение пероксида водорода Fe(III) -протопорфирином.

Темновой распад пероксида водорода в зависимости от агрегационного состояния тетрапирролов также представляет интерес. Было установлено влияние на взаимодействие FeСПП с H_2O_2 солей NaHCO_3 и Na_2HPO_4 , входящих в состав биологических жидкостей и являющихся компонентами буферных растворов, а также ЦТАБ и ПВП, широко применяемых в физико-химическом моделировании биопроцессов. При этом особое внимание уделено состоянию FeСПП в этих системах.

Зависимость скорости разложения H_2O_2 , катализируемого FeCl_3 , в 0.1 н. NaOH от концентрации FeCl_3 имеет максимум, соответствующий $4.5 \cdot 10^{-4}$ М FeCl_3 . Представлялось важным выяснить, каково состояние FeCl_3 в растворе при этой концентрации. При концентрации FeCl_3 , превышающей $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ М, наблюдается отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера, что свидетельствует об агрегации FeCl_3 . Следовательно, максимум каталитической активности FeCl_3 в распаде H_2O_2 соответствует агрегатам FeCl_3 .

Введение ЦТАБ ($3 \cdot 10^{-3}$ М) подавляет процесс димеризации FeCl_3 , имеющего в щелочной среде отрицательно заряженные пропионовокислые остатки. Образование $\text{PPFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ облегчается при наличии в системе акцепторов анионов O^{2-} , а значит и при снижении рН. В присутствии солей Na_2HPO_4 и NaHCO_3 (0.1 М), приводящем к уменьшению рН раствора, наблюдается замедление распада H_2O_2 . Снижение скорости разложения H_2O_2 в растворе бикарбоната вызвано также образованием пероксокарбонатов. Связывание FeCl_3 с макромолекулами ПВП обуславливает нахождение FeCl_3 преимущественно в мономерном состоянии. Вместе с тем происходит локальное концентрирование FeCl_3 и H_2O_2 , поэтому скорость распада H_2O_2 практически не снижается.

Глава 7. Прикладные аспекты химии и фотохимии супрамолекулярных комплексов и агрегатов тетрапирролов.

7.1. Биосенсорные свойства полимерных пленок двухпалубных фталоцианинов.

Показана принципиальная возможность использования пленок из поли-N-винилпирролидона и поливинилового спирта, содержащих двухпалубные димеры фталоцианинов MFC_2 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$), для твердофазного биоанализа. Внутри полимерной матрицы формируются кристаллические образования MFC_2 вытянутой формы (рисунок 27а). Специфичное взаимодействие с альбумином и наночастицами кремнезема приводит к изменению электронного спектра металлокомплексов дифталоцианинов, свидетельствующему о редокс-переходах (рисунок 27б). Получены кинетические данные и определена чувствительность отклика.

7.2. Биоцидная активность полимерных комплексов агрегатов фталоцианинов железа и марганца.

Использование 1%-ных растворов полимеров ПВП и ПЭГ позволяет солюбилизировать металлокомплексы фталоцианинов с образованием прозрачных водных растворов, в которых FeFC и MnFC самоорганизуются в наноразмерные агрегаты. Определена биоцидная активность полимер-фталоцианиновых комплексов в отношении 9 культур микроорганизмов.

Данные показали, что комплексы оказывают бактериостатический и бактерицидный эффекты в отношении представителей *Enterobacteriaceae*, в том числе и на сальмонеллы, играющие значительную роль в развитии токсико-

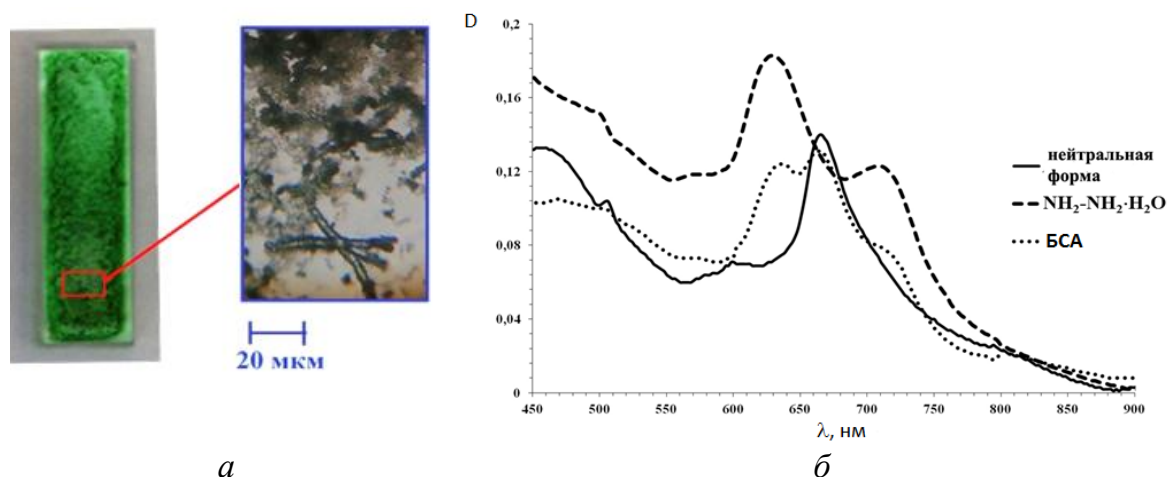


Рисунок 27. Микроскопическое изображение пленки YbF_{12} -ПВП на кварцевой подложке с увеличением в 20 мкм (а) и электронные спектры композита в исходном состоянии и после обработки гидратом гидразина и раствором БСА (б).

пищевых инфекций человека. Агрегаты фталоцианиновых комплексов железа и марганца, благодаря более выраженным (в 2-3 раза) по сравнению с мономолекулярной формой биоцидным свойствам, являются перспективными соединениями для создания средств биологической защиты, санитарной обработки, препаратов медицинского назначения.

7.3. Фотодинамическая активность супрамолекулярных комплексов фталоцианината алюминия.

Проведена оценка темновой токсичности водорастворимых супрамолекулярных комплексов $AlClF_c$ на основе $nSiO_2$ и ПВП с охарактеризованными фотофизическими свойствами на линии мультипотентных мезенхимных стромальных клеток (ММСК). Осуществлен сравнительный анализ степени накопления в ММСК и фотодинамической активности супрамолекулярных комплексов $AlClF_c$.

Проведена сравнительная характеристика эффективности фотодинамического воздействия (ФДВ) с использованием различных модификаций фталоцианината алюминия: Фотосенса®, $AlClF_c$ - $nSiO_2$ и $AlClF_c$ -ПВП. В качестве клеточной модели для проведения фотодинамического воздействия были выбраны мезенхимные стромальные клетки. Показано, что наибольшей тропностью к клеткам обладал $AlClF_c$ - $nSiO_2$, содержащий агрегаты тетрапиррола. Облучение клеток, накопивших фталоцианины, приводило к генерации активных форм кислорода и последующей клеточной гибели путем апоптоза. Использование нанокомпозитной модификации позволило существенно снизить эффективную концентрацию фотосенсибилизатора и повысить цитотоксический эффект фотодинамического воздействия. Фотодинамическая активность супрамолекулярных комплексов на основе $nSiO_2$ выше, чем систем на основе ПВП. Использование различных модификаций фталоцианинов позволяет эффективно элиминировать ММСК.

7.4. Супрамолекулярные комплексы фталоцианинатов алюминия, магния и цинка как потенциальные агенты для диагностики и фотодинамической терапии.

Проведено сравнительное исследование цитотоксичности основанных на $n\text{SiO}_2$ и ПВП супрамолекулярных комплексов фталоцианинатов магния, алюминия и цинка на ММСК, а также выполнен сравнительный анализ накопления и эффективности ФДВ *in vitro* при использовании различных концентраций фотосенсибилизаторов. Сравнительная оценка эффективности ФДВ по величине цитотоксического эффекта показала, что из полученных наноконкомпозитных фотосенсибилизаторов достаточной фотоактивностью обладают конъюгаты AlClФц-nSiO_2 и MgФц-ПВП . ФДВ с их использованием позволяет эффективно элиминировать клетки (рисунок 28). Низкая эффективность ФДВ при использовании супрамолекулярных комплексов MgФц-nSiO_2 , ZnФц-ПВП в совокупности с их хорошим накоплением и флуоресцентным откликом, позволяет рассматривать их потенциальными агентами для диагностической визуализации.

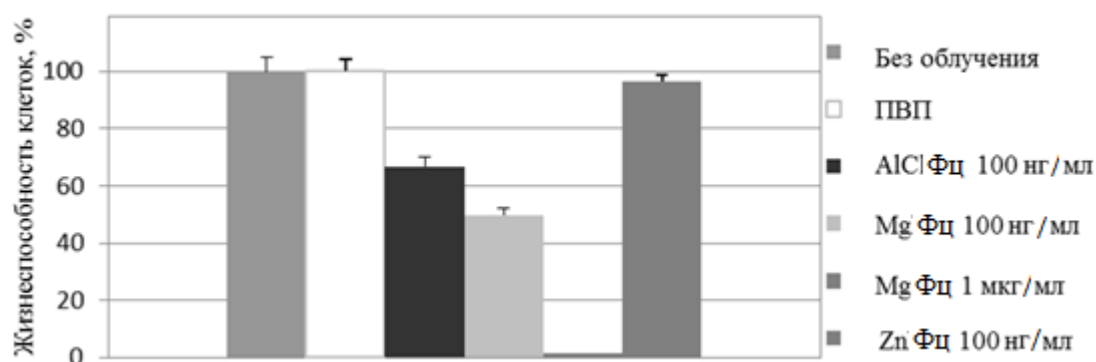


Рисунок 28. Цитотоксический эффект ФДВ на ММСК при использовании фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах с ПВП ($M \pm SD$; $p < 0.01$, различия достоверны по сравнению с необлученными клетками, критерий Манна-Уитни).

Из полученных супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизаторов AlClФц , конъюгированный с наноразмерным кремнеземом, является наиболее перспективным. Использование методов супрамолекулярной химии не только повышает удобство использования фотоактивных веществ и увеличивает их тропность к клеткам-мишеням, но и позволяет направить клеточную гибель по апоптотическому пути, снизить используемые концентрации фталоцианинов и дозу облучения при ФДВ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основным итогом диссертационной работы является развитие *нового научного направления* в физической химии тетрапиррольных соединений – управление фотохимическими свойствами тетрапирролов на надмолекулярном уровне.

1. В составе супрамолекулярных комплексов и пленок тетрапиррольные соединения могут быть стабилизированы как в мономолекулярной, так и в агрегированных формах. Агрегационное поведение определяется структурой тетрапиррола, координационными свойствами иона металла, природой солубилизатора.
2. Агрегация тетрапирролов определяет их фотофизические свойства, причем возможно получение разнообразных типов систем с принципиально разными контролируемыми свойствами. Установленные отличия в фотохимических свойствах таких систем: высокий выход триплетных состояний, триплет-триплетный перенос энергии на кислород (генерация синглетного кислорода), флуоресценция для мономеров и J-агрегатов; активность в фотопереносе электрона на кислород (образование супероксиданион-радикала) или на биогенные молекулы-субстраты, триплет-триплетная аннигиляция; отсутствие флуоресценции для H-агрегатов. Показано влияние молекулярной агрегации тетрапирролов на их координационные свойства.
3. Впервые зарегистрировано образование триплетных возбужденных состояний J-агрегатов фталоцианината алюминия на поверхности нанокремнезема, характеризующихся поглощением в области 400-800 нм и временем жизни 360 мкс.
4. В многокомпонентных системах димерных фталоцианинов с макромолекулами и частицами нанокремнезема обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые природой солубилизатора.
5. В комплексах, содержащих магниевые комплексы хлорина и гистидин, обнаружен эффект координационного взаимодействия, приводящий к понижению энергии электронного перехода S_0-T_1 до значений менее 1 эВ, что дезактивирует канал генерации синглетного кислорода.
6. Комплексы тетрапирролов с d^0 - и d^{10} -элементами в адсорбированном в форме H-агрегатов состоянии являются эффективными фотокатализаторами распада пероксида водорода. Их фотокаталитическая активность находится в линейной корреляции с фотовольтаическим эффектом.
7. На основе супрамолекулярных комплексов двухпалубных фталоцианинов могут быть созданы сенсорные устройства для количественного определения био- и нанообъектов. Активность полимерных комплексов агрегированных фталоцианинатов железа и марганца в образовании АФК проявляется в их биоцидных свойствах. Наноразмерные супрамолекулярные комплексы фталоцианинов на основе поли-*N*-винилпирролидона и нанокремнезема перспективны для разработки средств для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии патологий.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Завьялов, С.А. Структура тонкопленочных фотоэлектродных нанокompозитов на основе матрицы из поли-*n*-ксилилена / С.А. Завьялов, Й. Схоунман, Е.Н. Голубева, А.В. Лобанов, А.Н. Пивкина, Р.В. Гайнутдинов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №3-4. – С. 101-108.
2. Лобанов, А.В. Фотокаталитическая активность хлорофилла в образовании пероксида водорода в воде / А.В. Лобанов, Н.А. Рубцова, Ю.А. Веденева, Г.Г. Комиссаров // Докл. РАН. – 2008. – Т. 421. – №6. – С. 773-776.
3. Лобанов, А.В. Взаимопревращение O₂ и H₂O₂ при облучении насыщенных воздухом суспензий хлорофилл/силикагель/вода / А.В. Лобанов, Ю.А. Сафина, О.В. Неврова, Г.Г. Комиссаров // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. Под ред. Э.М. Галимова. – М., Книжный дом «Либроком», 2008. – С. 195-202.
4. Lobanov, A.V. Photodestruction of chlorophyll in non-biological systems / A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, Yu.A. Vedeneva, G.V. Golovina, G.G. Komissarov // Molecular and nanoscale systems for energy conversion. Ed. by S. Varfolomeev, L. Krylova. – N.-Y., Nova Science Publishers, Inc., 2008. – P. 95-99.
5. Nevrova, O.V. Chlorophyll and metal porphyrins in photocatalytic redox reactions of hydrogen peroxide / O.V. Nevrova, A.V. Lobanov, G.G. Komissarov // Macroheterocycles. – 2009. – V. 2. – No 3-4. – P. 264-267.
6. Lobanov, A.V. Interaction of hemin and hydrogen peroxide: effect of media / A.V. Lobanov, S.M. Vasiliev, G.G. Komissarov // Macroheterocycles. – 2009. – V. 2. – No 3-4. – P. 268-270.
7. Nevrova, O.V. Tetrapyrrolic macrocycles with magnesium, aluminum and zinc in hydrogen peroxide decomposition / O.V. Nevrova, A.V. Lobanov, G.G. Komissarov // Journal of characterization and development of novel materials. – 2011. – V. 3. – No 3-4. – P. 263-271.
8. Lobanov, A.V. Coordination and photocatalytic properties of metal porphyrins in hydrogen peroxide decomposition / A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, V.A. Ilatovskii, G.V. Sin'ko, G.G. Komissarov // Macroheterocycles. – 2011. – V. 4. – No 2. – P. 132-134.
9. Lobanov, A.V. Special features of singlet oxygen generation photosensitized by magnesium complexes of tetrapyrrolic macrocycles / A.V. Lobanov, G.I. Kobzev, K.S. Davydov, L.V. Koumaneikina, G.G. Komissarov // Macroheterocycles. – 2011. – V. 4. – No 2. – P. 106-110.
10. Nevrova, O.V. Hydrogen peroxide decomposition photocatalyzed by chlorophyll, Cu^{II}- and Cr^{III}-porphyrins immobilized on silica / O.V. Nevrova, A.V. Lobanov, G.G. Komissarov // Modern problems in biochemical physics. New horizons. Ed. by S.D. Varfolomeev, E.B. Burlakova, A.A. Popov, G.E. Zaikov. – N.-Y., Nova Science Publishers, Inc., 2012. – P. 263-271.
11. Lobanov, A.V. Interaction of metal porphyrins and hydrogen peroxide: coordination, photocatalysis and electron transfer / A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, P.Yu. Barzilovich, N.A. Roubtsova, G.G. Komissarov // Kinetics, catalysis and

- mechanism of chemical reactions. From pure to applied science. V. 2. Tomorrow and perspectives. Ed. by R.M. Islamova, S.V. Kolesov, G.E. Zaikov. – N.-Y., Nova Science Publishers, Inc., 2012. – P. 305-311.
12. Лобанов, А.В. Координационные и фотохимические свойства молекулярных и ассоциированных хлорофилла и хлорофиллида в реакциях пероксида водорода / А.В. Лобанов, Г.В. Синько, Г.Г. Комиссаров // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. Т. 2. Под ред. Э.М. Галимова. – М., УРСС, 2013. – С. 319-333.
 13. Лобанов, А.В. Высокореакционные интермедиаты в фотохимии хлорофилла / А.В. Лобанов, Г.Г. Комиссаров // Биофизика. – 2013. – Т. 58. – №1. – С. 64-69.
 14. Сульtimiова, Н.Б. Исследование триплетных состояний фталоцианинов на поверхности нанокремнезема в водных растворах методом лазерного фотолиза / Н.Б. Сульtimiова, П.П. Левин, А.В. Лобанов, А.М. Музафаров // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №3. – С. 186-190.
 15. Кобзев, Г.И. Влияние гистидина на сенсibilизированную генерацию синглетного кислорода в комплексах с хлорофиллом / Г.И. Кобзев, А.В. Лобанов, К.С. Давыдов // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – №6. – С. 1442-1448.
 16. Заводчикова, А.А. Фотокатализаторы на основе фталоцианинов алюминия и цинка, нанесенных на модифицированный монтмориллонит / А.А. Заводчикова, А.В. Лобанов, В.Б. Иванов // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – №7. – С. 1604-1608.
 17. Комиссаров, Г.Г. Новый шаг на пути к искусственному фотосинтезу: фотогенерация органических веществ в системе неорганический углерод – пероксид водорода – фталоцианин / Г.Г. Комиссаров, А.В. Лобанов, О.В. Неврова, А.С. Кононихин, И.А. Попов, С.И. Пеков, Е.Н. Николаев // Докл. РАН. – 2013. – Т. 453. – №4. – С. 406-409.
 18. Gradova, M.A. Photophysical properties and aggregation behavior of transition metal tetraphenylporphyrin tetrasulfonate complexes in microheterogeneous media / M.A. Gradova, A.V. Lobanov // Macroheterocycles. – 2013. – V. 6. – No 4. – P. 340-344.
 19. Лобанов, А.В. Влияние биогенных фотохромных акцепторов электрона на флуоресценцию хлорофилла / А.В. Лобанов, И.В. Клименко, О.В. Неврова, Т.С. Журавлева // Ж. физ. химии. – 2014. – Т. 88. – №5. – С. 876-881.
 20. Лобанов, А.В. Супрамолекулярные ассоциаты двухпалубных фталоцианинов лантанидов с макромолекулярными структурами и наночастицами – основа биосенсорных устройств / А.В. Лобанов, Г.А. Громова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №5. – С. 465-472.
 21. Лобанов, А.В. Молекулярные и ассоциированные тетрапирролы: возбужденные состояния и фотохимические реакции / А.В. Лобанов, Г.И. Кобзев, Г.В. Синько // Высокореакционные интермедиаты. Под ред. М.П. Егорова, М.Я. Мельникова. – М., Издательство Московского университета, 2014. – С. 203-230.

22. Лобанов, А.В. Димерные и тримерные агрегаты хлоринов: координационные и фотохимические свойства / А.В. Лобанов, Г.В. Синько, Г.Г. Комиссаров, Л.Ф. Стоянова, Г.Е. Заиков // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – №2. – С. 12-16.
23. Лобанов, А.В. О природе аномального эффекта стабилизации тетрапирролов в комплексах с поли-*N*-винилпирролидоном и пероксидом водорода / А.В. Лобанов, С.Н. Мудрецова, Г.В. Синько, Г.Г. Комиссаров, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – №2. – С. 20-22.
24. Лобанов, А.В. Пероксид водорода в искусственных фотосинтезирующих системах / А.В. Лобанов, Г.Г. Комиссаров // Биофизика. – 2014. – Т. 59. – №2. – С. 215-230.
25. Лобанов, А.В. Агрегация и фотофизические свойства фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах / А.В. Лобанов, Г.С. Дмитриева, Н.Б. Сульtimiова, П.П. Левин // Хим. физика. – 2014. – Т. 33. – №5. – С. 15-20.
26. Лобанов, А.В. Генерация активных форм кислорода при фотосенсибилизации синглетного кислорода хлорофиллом и его аналогами / А.В. Лобанов, Г.И. Кобзев, К.С. Давыдов, Г.Г. Комиссаров // Хим. физика. – 2014. – Т. 33. – №6. – С. 3-9.
27. Ударцева, О.О. Фотофизические свойства и фотодинамическая активность нанокompозитных фталоцианинов алюминия / О.О. Ударцева, А.В. Лобанов, Е.Р. Андреева, Г.С. Дмитриева, М.Я. Мельников, Л.Б. Буравкова // Биофизика. – 2014. – Т. 59. – №6. – С. 1051-1060.
28. Komissarov, G.G. Photoinduced processes of formation and decomposition of hydrogen peroxide and their role in photosynthesis and biosphere origin / G.G. Komissarov, A.V. Lobanov // *Geochemistry International*. – 2014. – V. 52. – No 13. – P. 1222-1234.
29. Dmitrieva, G.S. Aggregation behavior of unsubstituted metal phthalocyanines in supramolecular systems / G.S. Dmitrieva, A.V. Lobanov // *Chemical and biochemical technology. Materials, processing, and reliability*. Ed. by S.D. Varfolomeev. – New Jersey, Apple Academic Press, 2014. – P. 187-200.
30. Lobanov, A.V. Coordination interaction and photoinduced charge separation between chlorophyll and NADP / A.V. Lobanov, I.V. Klimenko, T.S. Zhuravleva // *Journal of information, intelligence, and knowledge*. – 2014. – V. 6. – No 4. – P. 319-325.
31. Gradova, M.A. 5,10,15,20-Tetra-(*p*-carboxyphenyl)porphyrin J-aggregate self-assembly in submicellar aqueous anionic surfactant solutions / M.A. Gradova, A.V. Lobanov // *Mend. Comm.* – 2015. – V. 25. – No 3. – P. 180-181.
32. Лобанов, А.В. Фталоцианины железа и марганца в комплексах с полимерами. Агрегационные свойства и биоцидная активность / А.В. Лобанов, С.М. Васильев, А.Б. Кононенко, Д.А. Банникова, С.В. Бритова, Е.П. Савинова, В.Н. Горшенев, Г.Е. Заиков, С.Д. Варфоломеев // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – №2. – С. 111-113.
33. Кононенко, А.Б. Формирование устойчивости микроорганизмов к воздействию дезинфицирующих препаратов / А.Б. Кононенко,

- Д.А. Банникова, С.В. Бритова, Е.П. Савинова, А.А. Стрелков, О.В. Светличкин, Д.Н. Набиуллина, А.В. Лобанов // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. – 2015. – №3(15). – С. 46-52.
34. Gradova, M.A. Aggregation behavior of tetraphenylporphyrin in aqueous surfactant solutions: chiral premicellar J-aggregate formation / M.A. Gradova, V.V. Artemov, A.V. Lobanov // Journal of porphyrins and phthalocyanines. – 2015. – V. 19. – No 7. – P. 845-851.
35. Комиссаров, Г.Г. Адсорбция фталоцианина алюминия на силикагеле в статических условиях / Г.Г. Комиссаров, А.В. Лобанов, А.В. Лысенко, Н.В. Яценко, И.В. Молокеева // Известия ЮЗГУ. Серия Техника и технологии. – 2015. – №4(17). – С. 73-77.
36. Градова, М.А. Агрегационное состояние амфифильных катионных производных тетрафенилпорфирина в водных микрогетерогенных системах / М.А. Градова, К.А. Жданова, Н.А. Брагина, А.В. Лобанов, М.Я. Мельников // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – №4. – С. 806-811.
37. Gradova, M.A. The role of the counterions in self-assembly of J-aggregates from *meso*-aryl-substituted porphyrin diacids in aqueous solutions / M.A. Gradova, V.N. Kuryakov, A.V. Lobanov // Macroheterocycles. – 2015. – V. 8. – No 3. – P. 244-251.
38. Lobanov, A.V. Aluminum phthalocyanine on silica nanoparticles: aggregation and excited states / A.V. Lobanov, N.B. Sultimova, P.P. Levin, I.B. Meshkov, M.Ya. Mel'nikov // Macroheterocycles. – 2015. – V. 8. – No 3. – P. 279-283.
39. Ударцева, О.О. Имобилизованные фталоцианины магния, алюминия и цинка в фотодинамическом воздействии на мезенхимные стромальные клетки / О.О. Ударцева, А.В. Лобанов, Е.Р. Андреева, Л.Б. Буравкова, М.Я. Мельников // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – №1. – С. 277-281.
40. Eresko, A.B. Short communication: research note on nanostructures and nanosystems / A.B. Eresko, A.V. Lobanov, A.Yu. Tsivadze, E.R. Andreeva, E.V. Raksha, G.A. Gromova, G.E. Zaikov, G.S. Larionova, I.V. Klimenko, L.B. Buravkova, M.Ya. Mel'nikov, N.A. Turovskij, O.O. Udartseva, V.N. Gorshenev, Yu.V. Berestneva, Yu.G. Gorbunova // Applied nanotechnology: materials and applications. Ed. by V.I. Kodolov, G.E. Zaikov, A.K. Naghi. – New Jersey, Apple Academic Press, 2016. – P. 55-65.
41. Klimenko, I.V. Photosensitizing properties of supramolecular systems based on chlorin e_6 / I.V. Klimenko, A.V. Lobanov // Journal of biomedical photonics & engineering. – 2016. – V. 2. – No 4. – P. 1-6.