

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.Н. СЕМЕНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Лобанов Антон Валерьевич

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

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор Мельников М.Я.

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. Агрегационное поведение, координационные и спектральные свойства тетрапирролов. Обзор литературы.....	17
1.1. Общие сведения о спектральных свойствах тетрапирролов в зависимости от молекулярной структуры.....	18
1.1.1. Строение и электронные свойства тетрапирролов.....	18
1.1.2. Влияние структуры тетрапиррола на спектральные свойства.....	21
1.2. Типы молекулярной агрегации тетрапирролов.....	23
1.3. Агрегаты и супрамолекулярные комплексы фталоцианинов.....	27
1.4. Спектральные и редокс-свойства двухпалубных фталоцианинов.....	38
1.4.1. Агрегационное поведение двухпалубных фталоцианинов.....	38
1.4.2. Фотохимические свойства двухпалубных фталоцианинов.....	44
1.5. Агрегационное поведение, координационные и спектральные свойства хлоринов.....	49
1.5.1. Структура и фотофизические свойства молекулы хлорофилла.....	49
1.5.2. Влияние природы растворителя на фотофизические свойства хлорофилла.....	52
1.5.3. Специфическое взаимодействие хлорофилла с молекулами растворителя...55	55
1.5.4. Агрегация молекул хлорофилла в растворителях и супра-молекулярных комплексах.....	59
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования.....	64
2.1. Объекты исследования.....	64
2.2. Приготовление образцов.....	68
2.3. Методы исследования.....	71
ГЛАВА 3. Агрегация, спектральные и фотохимические свойства фталоцианинов в многокомпонентных системах.....	80
3.1. Природа граничных орбиталей ВЗМО и НСМО комплексов фталоцианинов с d^0 - и d^{10} -элементами.....	80
3.2. Эффекты агрегации и спектральные свойства фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах и многокомпонентных системах.....	82
3.2.1. Свободное основание фталоцианина.....	83

3.2.2. Комплексы фталоцианина с цинком и магнием.....	87
3.2.3. Комплексы фталоцианина с алюминием и ванадилем.....	92
3.2.4. Комплексы фталоцианина с кремнием и цирконием.....	96
3.3. Фотофизические свойства металлокомплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах.....	98
3.4. Природа возбужденных состояний агрегатов фталоцианината алюминия на поверхности наночастиц кремнезема.....	103
3.5. Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинатов лантанидов.....	107
ГЛАВА 4. Эффекты агрегации хлоринов и порфиринов. Координационные и фотохимические свойства хлоринов в многокомпонентных системах.....	112
4.1. Спектральные свойства хлоринов в растворах и супрамолекулярных системах.....	112
4.1.1. Фотофизические свойства хлорофилла в органических растворителях близкой природы (гомологических рядах).....	112
4.1.2. Спектральные параметры хлорофилла в многокомпонентных системах.....	119
4.1.3. Агрегация хлорина e_6 в многокомпонентных системах.....	122
4.2. Агрегаты хлорофилла и хлорофиллида и их координационные комплексы с молекулами воды и пероксида водорода.....	126
4.2.1. Граничные орбитали молекулы хлорофилла и особенности фотофизических свойств.....	126
4.2.2. Димерные и тримерные агрегаты хлорофиллида.....	132
4.2.3. Координационные свойства агрегатов хлорофилла и хлорофиллида при взаимодействии с H_2O и H_2O_2	133
4.3. Комплексообразование хлорофилла с биогенными фотохромными акцепторами электрона: перенос электрона и энергии.....	142
4.4. Агрегационное поведение порфиринов в многокомпонентных системах.....	149
ГЛАВА 5. Образование АФК при фотосенсибилизации и фотокатализе тетрапирролами.....	155
5.1. Влияние гистидина на сенсибилизированную генерацию синглетного кислорода в комплексах с хлорофиллом.....	155

5.2. Образование синглетного кислорода при фотосенсибилизации магниевыми комплексами тетрапирролов.....	163
5.3. Фотохимическое образование АФК и атомарного водорода в присутствии хлорофилла и его агрегатов.....	170
5.4. Фотосенсибилизирующая активность фталоцианинатов алюминия и цинка, нанесенных на модифицированные наночастицы монтмориллонита.....	176
ГЛАВА 6. Распад пероксида водорода при катализе и фотокатализе тетрапирролами.....	184
6.1. Фотокаталитическое разложение H_2O_2 в присутствии молекулярного и агрегированного хлорофилла.....	184
6.2. Аномальный эффект стабилизации хлорофилла в комплексах с поли- <i>N</i> -винилпирролидоном и пероксидом водорода.....	187
6.3. Фотокаталитическая активность тетрапирролов в распаде H_2O_2	193
6.4. Влияние состава среды на разложение пероксида водорода Fe(III)-протопорфирином.....	195
ГЛАВА 7. Прикладные аспекты химии и фотохимии супрамолекулярных комплексов и агрегатов тетрапирролов.....	200
7.1. Биосенсорные свойства полимерных пленок двухпалубных фталоцианинов.....	200
7.2. Биоцидная активность полимерных комплексов агрегатов фталоцианинатов железа и марганца.....	203
7.3. Фотодинамическая активность супрамолекулярных комплексов фталоцианината алюминия.....	208
7.4. Супрамолекулярные комплексы фталоцианинатов алюминия, магния и цинка как потенциальные агенты для диагностики и фотодинамической терапии.....	217
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	223
ЛИТЕРАТУРА.....	225

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ТП – тетрапиррол;
Фц – фталоцианин;
Хл – хлорофилл *a*;
Хд – хлорофиллид *a*;
Хеб – хлорин *e*₆;
БХл – бактериохлорофилл *a*;
Фф – феофетин *a*;
ПХл – протохлорофилл *a*;
ТФП – тетрафенилпорфирин;
ТГФП – *мезо*-тетра(*n*-гидоксифенил)порфирин;
ТКФП – *мезо*-тетра(*n*-карбоксифенил)порфирин;
ТСФП – *мезо*-тетра(*n*-сульфофенил)порфирин;
ТАФП – *мезо*-тетра(*n*-аминофенил)порфирин;
ПП – протопорфирин IX;
ФС® – Фотосенс®;
ПВС – поливиниловый спирт;
ПМГК – сополимер молочной и гликолевой кислот;
ВП – *N*-винилпирролидон;
ПВП – поли-*N*-винилпирролидон;
ПЭГ – полиэтиленгликоль;
ПВА – поливиниловый спирт;
БСА – бычий сывороточный альбумин;
ПХ – пероксидаза хрена;
ДСН – *n*-додecilсульфат натрия;
АОТ – аэрозоль ОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия);
ТХ-100 – Тритон Х-100 (полиоксиэтилен-9-(*трет*-октил)фенол);
ЦТАХ – хлорид цетилтриметиламмония;
ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония;
ПММА – полиметилметакрилат;
ППК – поли-*n*-ксилилен;
ПДДА – хлорид полидиметилдиаллиламмония;

nSiO₂ – наноразмерный кремнезем;
МКПМ – модифицированный катионным ПАВ монтмориллонит;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ДМФА – диметилформамид;
ДМСО – диметилсульфоксид;
ТГФ – тетрагидрофуран;
НАДФ – никотинамидадениндинуклеотидфосфат;
МНХ – 2-метил-1,4-нафтохинон;
ДФБФ – 1,3-дифенилизобензофуран;
ДББ – 1,2-дигидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензол;
МТТ – бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия;
ТЭА – триэтиламин;
ДФА – дифенилантрацен;
Ан – антрацен;
Морф – морфолин;
Гис – гистидин;
Сг – силикагель;
АФК – активные формы кислорода;
РЗЭ – редкоземельные элементы;
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
АСМ – атомно-силовая микроскопия;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТСХ – тонкослойная хроматография;
ДСР – динамическое светорассеяние;
КД – круговой дихроизм;
КР – комбинационное рассеяние;
УФ – ультрафиолет;
ИК – инфракрасный;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
УЗ – ультразвук;
ФДВ – фотодинамическое воздействие;

ФДТ – фотодинамическая терапия;

ММСК – мультипотентные мезенхимные стромальные клетки;

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;

МО – молекулярная орбиталь;

СОВ – спин-орбитальное взаимодействие;

АП – активное пространство;

ППЭ – поверхность потенциальной энергии;

КВ – конфигурационное взаимодействие;

КЧ – координационное число;

DFT – теория функционала плотности;

abs – оптическое поглощение;

em – испускание (люминесценция);

ex – возбуждение светом.

ВВЕДЕНИЕ

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 нс) 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 солубилизация 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 солубилизаторов 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} -металлами (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 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 кремнезёмов, монтморрилонита, полупроводниковых оксидов, а также наночастицы фталоцианинов.

Определены фотохимические свойства исследованных систем. Надежно установлено существование в ряде случаев агрегатов Н- и J-типов. Получены параметры стабильности 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 удастся стабилизировать как мономолекулярные тетрапирролы, так и их агрегаты.

На наночастицах кремнезёма иммобилизован J-агрегат фталоцианина 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 Si, Ge, Sn с двумя дополнительными хлорид-анионами практически не агрегируют по сравнению с фталоцианинами Al, Ga, In, содержащими один хлорид-анион. Экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов было 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 $^1\text{O}_2$, OH, O_2^- и H_2O_2 в водных растворах и суспензиях, насыщенных O_2 . В случае наночастиц фталоцианинов и композиционных систем со стабилизированными H-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 H-агрегированных тетрапирролов – фотоперенос электрона с возбужденного синглетного уровня на O_2 (механизм I типа). При использовании ловушек радикальных частиц выявлены стадии процесса, зависящие от pH и присутствия нуклеофильных веществ. Наибольшую фотокаталитическую активность в обратном процессе (по типу переноса электрона) имеют H-агрегаты тетрапирролов, как показано, вследствие более эффективной 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 H-агрегаты тетрапиррольных металлокомплексов; (3)

супрамолекулярные системы, содержащие J-агрегаты тетрапиррольных металлокомплексов; (4) супрамолекулярные системы, содержащие мономолекулярные металлокомплексы, 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 флуоресценции; 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 фотофизические свойства тетрапирролов. На основе тетрапирролов и их агрегатов возможно получение разнообразных

типов фотоактивных систем с принципиально разными контролируемыми свойствами. J-Агрегаты фталоцианина алюминия на поверхности нанокремнезема при действии света образуют триплетные возбужденные состояния. В супрамолекулярных комплексах с макросоединениями и наночастицами димерные фталоцианины проявляют редокс-переходы, эффективность которых коррелирует с ионным радиусом металла-комплексобразователя.

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} -металлами 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 металлоорганической 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 им. академика Н.М. Эмануэля «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты» (Москва-Ереван, 2012), Международной конференции «Биология – наука XXI века» (Москва, 2012), Международном симпозиуме «Горизонты металлоорганической 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.

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

1.1. Общие сведения о спектральных свойствах тетрапирролов в зависимости от молекулярной структуры

Тетрапирролы (ТП) и многочисленные тетрапиррольные металлокомплексы широко используются в фотокатализе, фотонике, физико-химическом моделировании фотобиологических процессов, люминесцентной диагностике и фотомедицине. Многообразие фотохимических процессов, являющихся откликом на поглощение света фоточувствительными ТП, ставит задачу поиска условий для селективного проявления фотохимической активности. Так, для фотокатализа наиболее часто требуется высокоселективный фотоперенос электронов, в диагностике стремятся достичь яркой люминесценции, не отягощенной фотохимическими реакциями, тогда как в терапии наиболее важен высокий квантовый выход триплетных возбужденных состояний с эффективным переносом энергии на кислород. Одним из путей создания ТП с заданными химическими свойствами является направленный дизайн фоточувствительных молекул с варьированием природы металла, периферических заместителей (реже экстралигандов) или протяженности системы сопряженных двойных связей. В этом направлении органическая химия достигла больших высот [1]. Другой способ контроля фотохимической активности ТП достигается методами координационной, супрамолекулярной и нанохимии [2]. В этом случае фотохимия ТП становится зависимой от взаимодействий пигмент-пигмент и пигмент-носитель, относящихся как правило к слабым типам взаимодействий (ван-дер-ваальсовым, диполь-дипольным, ион-дипольным, электростатическим, π - π -стэкингам или водородным связям). Следует отметить, что вместе с типом фотохимической активности ТП методами органической и физической химии возможно влиять также и на энергии электронных переходов, что прежде всего важно для использования ТП в биомедицинских целях.

Фталоцианины (Фц) отличаются от порфиринов расширенной ароматической системой. У хлоринов, напротив, по сравнению с порфиринами формально не хватает одной двойной связи.

Тетрапиррольные макролиганды представляют собой практически плоские структуры. Небольшие по радиусу ионы металлов (например, ион магния) не нарушают плоского строения, однако большинство ионов выходит из плоскости макроцикла (рисунок 1.2), причем некоторые из них, такие как лантаниды, – существенно.

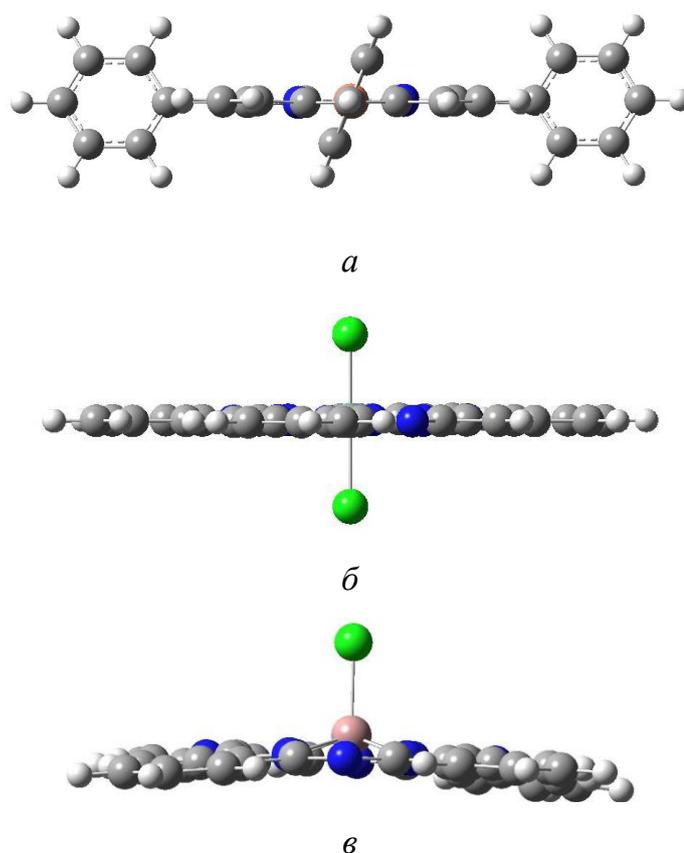


Рисунок 1.2. Строение (вид сбоку) комплекса меди(II) с тетрафенилпорфирином (а), $\text{SiCl}_2\text{Фц}$ (б) и GaClФц (в).

Электронный спектр ТП может содержать от 2 до 5 полос в области 300-800 нм, а иногда и в ближнем ИК-диапазоне. На рисунке 3 в качестве примера показан электронный спектр протопорфирина (ПП) [3]. Число полос электронного спектра соответствует числу молекулярных орбиталей (электронных уровней), – верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО), электронный переход между которыми разрешен правилами отбора. Число энергетических уровней, между которыми

осуществляются переходы в ТП, равно шести. Симметрия ВЗМО соответствует A_{1g} . При поглощении кванта света возбуждение может происходить с заполнением пяти молекулярных орбиталей, три из которых, отвечающих полосам I , III и V , являются чисто электронными энергетическими уровнями с симметрией B_{3u} , B_{2u} и E_u' в порядке роста энергии. Характер распределения электронной плотности на этих орбиталях хорошо определяется методами квантовой химии. Полосы поглощения II и IV соответствуют электронно-колебательным подуровням B_{3u}'' и B_{2u} , то есть наложению колебаний молекулы порфирина, которые могут сопровождать чисто электронные переходы на B_{3u} и B_{2u} (рисунок 1.3). С увеличением жесткости молекулы, которая препятствует деформационным колебаниям порфиринового макроцикла, полосы электронно-колебательных переходов затухают и даже могут вовсе исчезнуть. Такая ситуация наблюдается при переходе от порфириновой структуры к фталоцианиновой. Повышение симметрии молекулы также приводит к уменьшению числа энергетических уровней и числа полос. Следует отметить, что полосы в электронных спектрах соответствуют переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, тогда как переходы $n \rightarrow \pi^*$ в спектрах поглощения не проявляются.

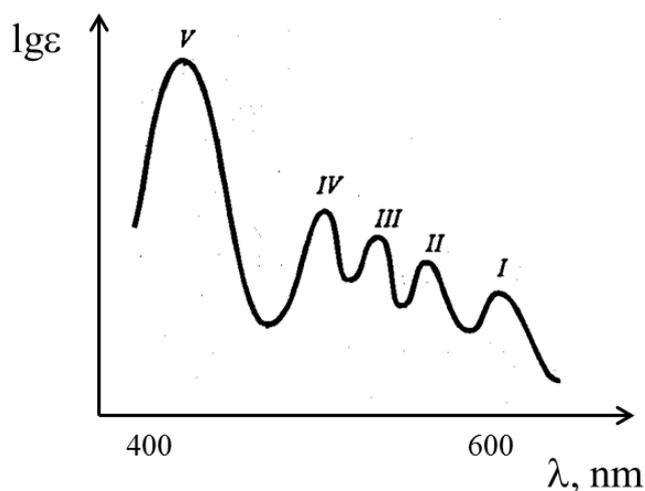


Рисунок 1.3. Электронный спектр протопорфирина.

Полосу V в электронных спектрах тетрапирролов называют полосой Core или В-полосой, а полосу I – Q-полосой. Для хлоринов и фталоцианинов эти В- и Q-полосы доминируют в спектрах. Q-Полосы этих ТП характеризуются экстинкцией на уровне $\sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и силой осциллятора около 0.2 [4]. У порфиринов Q-полоса имеет малую интенсивность. Исключение составляют

порфирины с инвертированными пиррольными кольцами («N-confused porphyrins») [5].

Флуоресценция безметалльных ТП характеризуется обычно интенсивной полосой и батохромным плечом в области длин волн свыше 600 нм. Проявление фосфоресценции нехарактерно даже для комплексов с высоким квантовым выходом возбужденных триплетных состояний, исключение составляют лишь комплексы с платиной и палладием. Вместе с тем, для некоторых лантанидных комплексов ТП (например, комплексов с неодимом и иттербием) наблюдается замедленная люминесценция, являющаяся результатом внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с ароматической системы лиганда на f -уровень лантаноида [6].

1.1.2. Влияние структуры тетрапиррола на спектральные свойства.

Важными параметрами, характеризующими фотохимическую активность ТП как и любого фоточувствительного вещества, являются время жизни и квантовый выход возбужденных состояний. Во многом эти характеристики определяются природой центрального иона металла. Не менее значимым (особенно в медико-фармакологическом аспекте) является величина энергетической щели ВЗМО-НСМО и соответствующая ей длина волны света в полосе поглощения. Так для использования ТП в биологических и медицинских целях этот параметр должен быть в диапазоне 700-1000 нм [7-9], чему соответствуют производные хлоринов и высоко стабильные металлокомплексы фталоцианинов.

Структура и протяженность ароматической системы тетрапиррольного макроцикла и природа периферических заместителей являются важными факторами, определяющими положение Q-полосы. Влияние периферических заместителей зависит от знака и силы их индуктивного и мезомерного эффектов. Например, модификация порфиринового макроцикла гидроксильными или краун-заместителями приводит к батохромному сдвигу Q-полосы [10, 11].

Для структурных модификаций фталоцианина ванадила показано, что введение восьми атомов хлора в бензольные кольца молекулы меняет положение Q-полосы с начального 704 нм на 712-736 нм (в зависимости от изомерных вариантов замещения) и на 745 нм для случая введения шестнадцати атомов хлора

[12]. Введение четырех фенильных заместителей в молекулу того же металлокомплекса также приводит к батохромному сдвигу Q-полосы до 723 нм [13]. В случае фталоцианина меди при увеличении числа фенильных заместителей с четырех до восьми положение Q-полосы меняется от 691 до 698 нм, а у цинкового комплекса – до 714 нм. Введением тиофенильных заместителей Q-полосу в электронном спектре фталоцианина меди можно сместить до 741 нм [14]. Периферическая модификация фталоцианинов четырьмя алкокси- и арилоксигруппами может приводить к красному сдвигу Q-полосы на 15-20 нм [15], тогда как введением восьми алкоксигрупп достигается батохромный сдвиг на 60-90 нм [16]. Весьма сильно сказывается амино- и алкиламинозамещение. Этим методом можно достигать положения Q-полосы 828 нм [17].

Еще больших длин волн для Q-полосы удается достичь в случае нафталоцианинов (рисунок 1.4) [18]. Незамещенный нафталоцианин ванадила поглощает при 820 нм. Включение четырех заместителей приводит к смещению Q-полосы к 826 нм для *трет*-бутилов, 845 нм для фенилов, 910 нм для пиперидинилов, 832 нм для ациламинных заместителей и 845-980 нм в случаях алкиламинозамещения. Сильный красный сдвиг достигается также в гибридной системе тетраазпорфирина с ферроценильными заместителями [19]. Данная структура характеризуется широкой полосой поглощения при 950 нм, однако данная полоса имеет наследственность ферроцена и соответствует переносу заряда лиганд-металл.

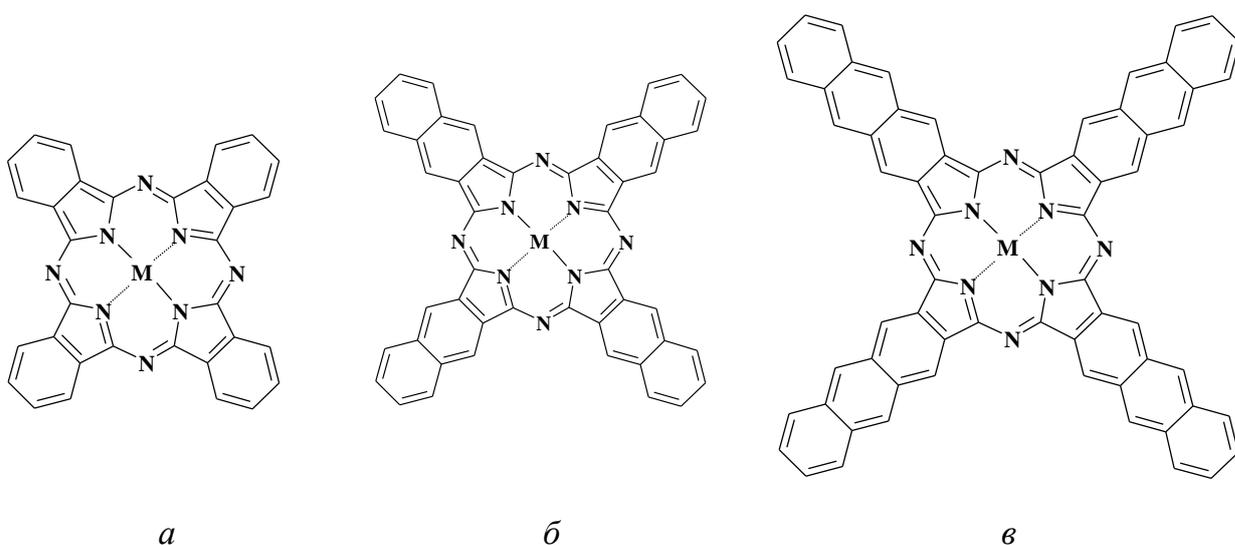


Рисунок 1.4. Металлокомплексы фталоцианинов, нафталоцианинов и антраценсодержащих тетрапирролов.

Усложнение ароматической системы при переходе от нафталоцианинов к антраценсодержащим тетрапирролам (рисунок 1.4) с варьированием заместителей позволяет получать соединения с максимумом поглощения при 878-936 нм [20]. На примере медных комплексов показано, что азазамещения в бензольных кольцах дают производные с Q-полосами при 649 нм у фталоцианинов, 712 нм у нафталоцианинов и 830 нм у антраценсодержащих тетрапирролов [21].

Координационные взаимодействия могут селективно и существенно влиять на фотофизические свойства ТП. Особенно ярко это проявляется в случае комплексов с непереходными и d^{10} -металлами. Для этих комплексов координация с участием иона металла не меняет энергии электронных переходов в Q-полосе, однако может сказываться на эффективности и вероятности переходов, что отражается в небольшом изменении коэффициентов экстинкции и силе осциллятора.

В случае координации по тетрапиррольному макрогетероциклу происходит вмешательство в распределение электронной плотности у ВЗМО и НСМО, что неизбежно проявляется в батохромных или гипсохромных сдвигах В- и Q-полос поглощения. По этому принципу можно выявить влияние веществ-комплексообразователей, компонентов каталитических реакций и растворителей.

1.2. Типы молекулярной агрегации тетрапирролов

Молекулярная агрегация – явление, существенно меняющее физико-химические свойства веществ [22, 23]. Агрегация ТП в зависимости от их строения и условий может приводить к образованию Н- и J-агрегатов, а также агрегатов неупорядоченной структуры. Н-агрегаты, устроенные по типу «лицом к лицу», представляют собой стопки двух и более молекул ТП (рисунок 1.5). Красная полоса поглощения Н-агрегата относительно Q-полосы молекулярной формы ТП всегда смещена гипсохромно, что и дало название таким ассоциатам. В Н-агрегатах происходит аннигиляция триплетных возбужденных состояний, вследствие чего они, к примеру, не могут быть использованы в качестве сенсibilизаторов генерации синглетного кислорода в фотомедицине. Не свойственна Н-агрегатам и флуоресценция, что исключает возможность их использования в фотонике или

диагностике. Вместе с тем, довольно часто H-агрегаты ТП сохраняют способность выступать донорами электрона в возбужденных состояниях. Следует подчеркнуть, что данный тип агрегации является наиболее характерным для порфиринов и фталоцианинов, он имеет место при концентрировании растворов, получении пленок и большинства нековалентных супрамолекулярных комплексов [24].

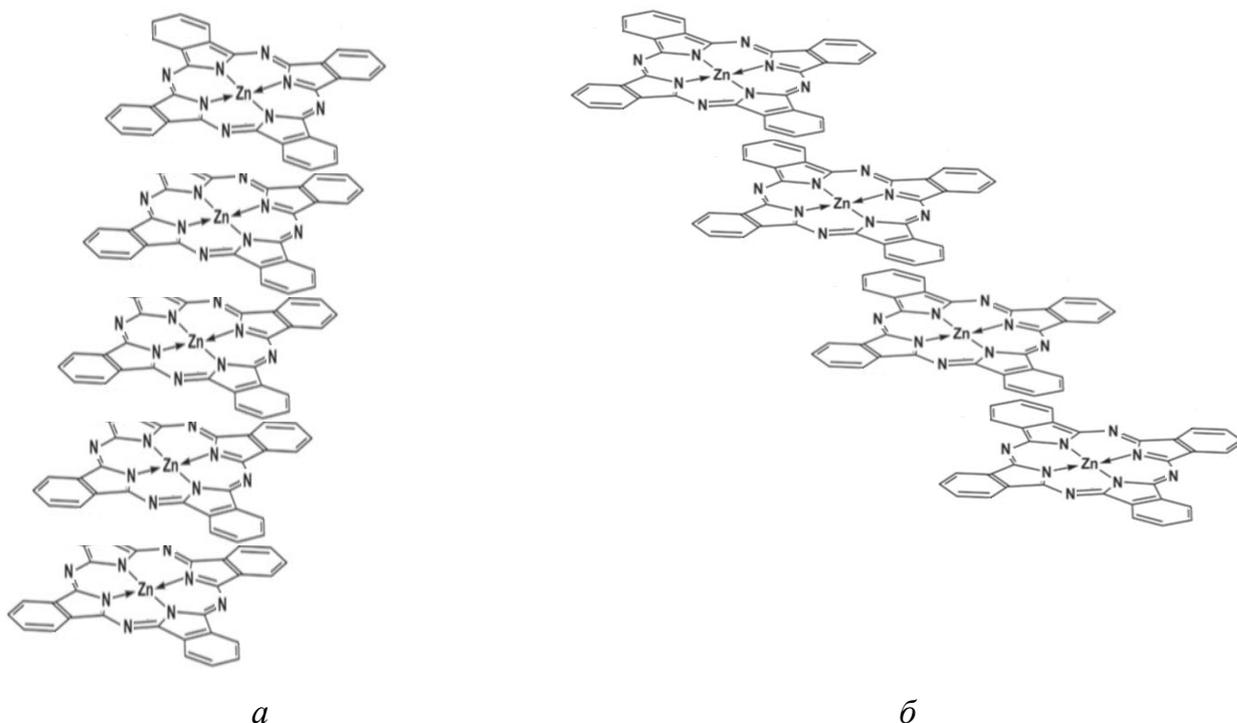


Рисунок 1.5. Строение H- (*a*) и J-агрегатов (*б*) цинкового комплекса фталоцианина.

Координационные свойства, приобретаемые ТП при образовании H-агрегатов, могут ингибировать их каталитическую редокс-активность. Например, показано, что H-агрегаты комплекса железа(III) с протопорфирином (гемина), напротив, в присутствии пероксида водорода могут легко давать малоактивные μ -оксодимеры [25].

Значительно реже удается стабилизировать J-агрегаты ТП. Эти структуры организованы по принципу «кирпичной кладки» [26]. J-Агрегаты ТП не могут образовываться самопроизвольно. Для их появления необходимы специфические стерические или электростатические условия. Важным свойством J-агрегатов является, в отличие от H-агрегатов, наличие красного максимума поглощения, сдвинутого относительно Q-полосы исходного молекулярного ТП в длинноволновую область, порой существенно, до 100 нм и более. В-полоса, как правило, также претерпевает батохромный сдвиг. Другой принципиальной

особенностью J-агрегатов является их способность флуоресцировать. При этом энергии триплетных состояний меньше, чем у мономерных ТП, но обычно достаточны для конверсии триплетного кислорода в синглетный, требующей около 1 эВ.

Для порфиринов известен ряд успешных попыток получить J-агрегаты. В растворах блок-сополимера, содержащего звенья винилпиридиния, происходит рН-зависимая агрегация тетрасульфобензилпорфирина (ТСФП) [27]. При рН 1.5-2.5 образуются J-агрегаты порфирина, а при рН 3.0-4.0 – его H-агрегаты. Образование J-агрегатов того же порфирина наблюдали в растворах полилизина [28]. Так, положение В- и Q-полос ТСФП, находящихся для молекулярной формы соответственно при 430 и 640 нм, при агрегировании менялось на 490 и 705 нм. Образование J-агрегатов ТСФП при концентрации около 10^{-5} М можно стимулировать добавками солей NaCl, KCl или NaClO₄. При более высоких концентрациях ТСФП и добавках HCl методом атомно-силовой микроскопии были зафиксированы порфириновые наностержни с диаметром 3.8 нм и длиной до 22 мкм. Образование J-агрегатов и нанотрубок ТСФП наблюдали различными спектральными методами и микроскопией на поверхности серебряных пленок [29]

Другим примером является самоборка тетрааминобензилпорфирина (ТАФП) с формированием J-агрегатов на отрицательно заряженных мицеллах додецилсульфата натрия [30]. Положение полосы Core ТАФП изменяется от 418 до 438 нм. Совместная стабилизация H- и J-агрегатов возможна на углеродных нанотрубках [24]. Возможность получать J-агрегаты дает и использование порфиринов и их металлокомплексов (например, цинковых) с длинными алкильными заместителями. Как правило, в этих случаях образуются 2D-структуры по типу лэнгмюровских пленок.

В случае ТП хлоринового ряда в подавляющем большинстве случаев наблюдается образование мультимеров неупорядоченной структуры [31], тогда как корролы удается стабилизировать в форме H-агрегатов [32]. Попытки получать J-агрегаты хлоринов тесно связаны с моделированием структуры фотосинтетического аппарата. Димеры хлорофилла в обеих фотосистемах с максимумами поглощения 680 и 700 нм (против 660 нм для Q-полосы хлорофилла), по всей видимости, являются примерами агрегатов хлорофилла, близких к J-типу.

Структурные особенности димеров были подробно рассмотрены методами ЯМР, ЭПР, ИК- и Рамановской спектроскопии. Комплексный физико-химический анализ выявил существенный вклад водородных связей и координационных взаимодействий ионов магния с O-содержащими заместителями соседних молекул хлоринов. В упрощенных модельных системах с хлорофиллом, в молекуле которого ион магния был замещен на цинк, было обнаружено, что J-агрегаты, образующиеся в смеси ди-*n*-бутиловый эфир/*n*-гептан (1:4), разрушаются при разогреве раствора от комнатной температуры до 95 °С [24].

В меньшей степени известны случаи обнаружения J-агрегатов металлокомплексов фталоцианинов. Связано это с тем, что, обладая расширенной π -системой, фталоцианины и их металлокомплексы по сравнению с порфиринами еще в большей степени гидрофобны и склонны к самопроизвольному образованию многослойных сэндвичевых структур H-типа.

Фталоцианин сурьмы(III) в дихлорметане дает J-агрегаты с широкой полосой в электронном спектре при 870 нм [24]. Известны также примеры образования J-агрегатов цинковых комплексов фталоцианинов, периферически модифицированных O- или N-содержащими заместителями. Анализ свойств титанового комплекса фталоцианина (перспективного компонента в технологии лазерной печати) показал, что в твердой фазе он дает структуры J-типа с полосами поглощения при 750-850 нм [24]. Препятствием к образованию H-агрегатов в данном случае являются стерические эффекты, создаваемые аксиальным фрагментом Ti=O. Таким образом, введением экстралигандов в пятое положение центрального иона металла можно регулировать агрегационные свойства ТП.

Структурной моделью димеров фталоцианинов, полезной для понимания эффектов перераспределения электронной плотности между макрогетероциклами, являются двухпалубные комплексы типа Фц-М-Фц. Образование таких структур характерно в случаях ионов металлов с большим радиусом [33]. Так, на примере комплексов краун-содержащих фталоцианинов с ионами лантаноидов в хлороформе были установлены линейные корреляции между радиусом металла-комплексобразователя и положением Q-полосы, которое при переходе от лютеция к лантану менялось на 25 нм от 665 до 690 нм [34].

Таким образом, надмолекулярная организация ТП является одним из способов направленного изменения энергии электронных переходов и управления фотохимическими свойствами.

1.3. Агрегаты и супрамолекулярные комплексы фталоцианинов

Фталоцианины способны образовывать комплексы со многими металлами. Самыми распространенными металлами, образующими комплексы с фталоцианинами, являются алюминий, цинк, медь, железо, кобальт, никель, магний [3], хотя на данный момент известны комплексы Фц практически со всеми металлами периодической системы. При рассмотрении электронного строения металлокомплексов фталоцианинов было установлено, что для комплексов с металлами, не содержащими неспаренные d -электроны, отсутствует обменное взаимодействие электронов металла и π -электронов макрогетероцикла фталоцианина, в результате чего реализуется генерация долгоживущих возбужденных триплетных состояний. Данное явление делает такие металлокомплексы перспективными для фотокаталитических приложений [35, 36].

Электронные спектры поглощения металлокомплексов фталоцианинов являются важнейшей их характеристикой. Они характеризуют структуру и отражают состояние внутримолекулярной энергетики молекул [3]. Электронному переходу в металлокомплексах Фц соответствует полоса поглощения при 660-670 нм (Q-полоса). Электронно-колебательная структура спектра для фталоцианинов не проявляется. Электронные спектры надежно отражают процессы агрегации фталоцианинов. В агрегатах фталоцианинов и их металлокомплексов происходит перекрывание молекулярных орбиталей фталоцианиновых макрогетероциклов, в результате чего в той или иной степени изменяется природа как высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) для основного состояния Фц, так и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) в возбужденном состоянии. Вследствие этого, разница энергий НСМО-ВЗМО, которой соответствует положение максимума полосы поглощения при 660-670 нм, в случае агрегации обычно изменяется.

Агрегация обычно зависит от концентрации металлокомплекса, природы растворителя, заместителей, центрального иона металла, температуры и свойств

микроокружения [37, 38]. Например, добавление растворителей способных к координации, таких как метанол или этанол, вызывает диссоциацию димеров, откуда следует, что характер растворителя имеет значение для агрегации фталоцианинов [39-41]. Также образование агрегатов сильно зависит от природы центрального иона металла и наличия или отсутствия у него дополнительных лигандов. Например, наличие экстралигандов у комплексов фталоцианинов с Al, Mn, Ge, Ga, Sn, приводит к подавлению агрегации [42, 43]. Систем, склонных к образованию J-агрегатов, к настоящему времени получено крайне мало [44-46].

Одним из основных способов улучшения растворимости или регулирования агрегации Фц является введение различных заместителей, например, алкил-, алкокси-, фенокси- и макроциклических групп [47, 48]. Смещение максимумов полос поглощения происходит вследствие изменения энергетической щели ВЗМО-НСМО. Введение в макрогетероцикл донорных заместителей приводит к уменьшению энергетической щели, что, в свою очередь, ведет к батохромному сдвигу полосы поглощения, тогда как модификация акцепторными заместителями приводит к увеличению разницы энергий между граничными молекулярными орбиталями, – наблюдается гипсохромное смещение поглощения Q-полосы [49-51].

Как известно [52], металлокомплексы фталоцианинов хорошо растворяются в ДМСО. Один из способов получения агрегатов Фц – использование смесей ДМСО с водой (рисунок 1.6). Для цинкового комплекса Фц при содержании воды в системе ниже 40%, наблюдается медленное падение максимума поглощения основной Q-полосы и смещение его на 3 нм в длинноволновую область. Дальнейшее добавление воды приводит к резкому падению поглощения металлокомплекса и образованию новой широкой полосы в области 600-630 нм (рисунок 1.6). Предполагают, что такое различное поведение красителя вызвано различным взаимодействием растворителя с водой. В случае, когда концентрация воды не превышает 40%, ДМСО образует кластеры, в которых растворяется металлокомплекс, а при превышении процентного содержания воды, количества растворителя не достаточно для растворения фталоцианина [53].

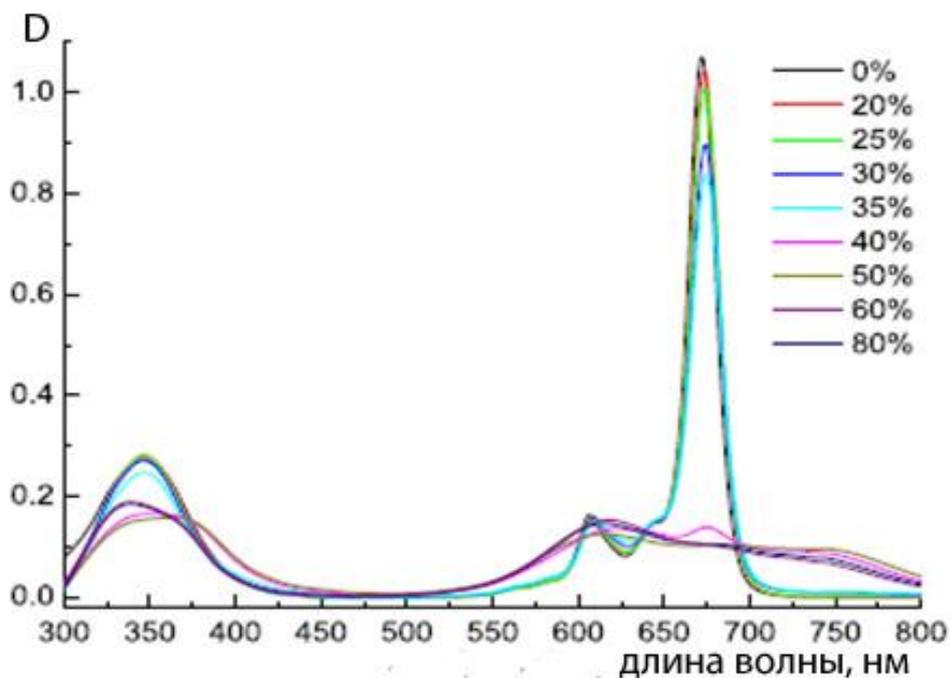


Рисунок 1.6. Спектр поглощения фталоцианината цинка в ДМСО с содержанием воды 0-80%.

Агрегационное поведение и фотофизические свойства производных фосфометилзамещенного фталоцианината цинка в водном растворе проявляется при различных значениях pH [54]. При pH 12 соединения имеют электронные спектры поглощения, характерные для мономера. Интенсивная Q-полоса находится в диапазоне 690-710 нм. Отсутствие агрегации в этих условиях можно объяснить полной ионизацией фосфонатной группы и, как следствие, значительного электростатического отталкивания макроциклов. Наблюдаемая флуоресценция также соответствует мономерному состоянию металлокомплекса. При понижении значений pH происходит агрегация. Это указывает на наличие межмолекулярных взаимодействий, скорее всего, вызванных водородными связями фосфонатных гидроксильных групп. Таким образом, одним из способов влияния на агрегационное поведение Фц является введение заместителей в макрогетероцикл [47, 48].

Введение остатка *цис*-(феноксифенил)дiazенилбензойной кислоты в различные положения (рисунок 1.7) привело к изменению спектральных свойств цинкового комплекса фталоцианина [55]. Электронные спектры металлокомплексов 1 и 3 (рисунки 1.8, 1.9) характерны спектрам незамещенных

комплексов, а для соединений 2 и 4 наблюдается изменение формы Q-полосы, характерное для H-агрегатов. Так же для соединений 3 и 4, в отличие для соединений 1 и 2, наблюдалась более высокая растворимость в ДМСО, ДМФА, воде, метаноле и этаноле. Вероятно, это связано с включением в кольцо четырех остатков окта(феноксифенил)дiazенилбензойной кислоты.

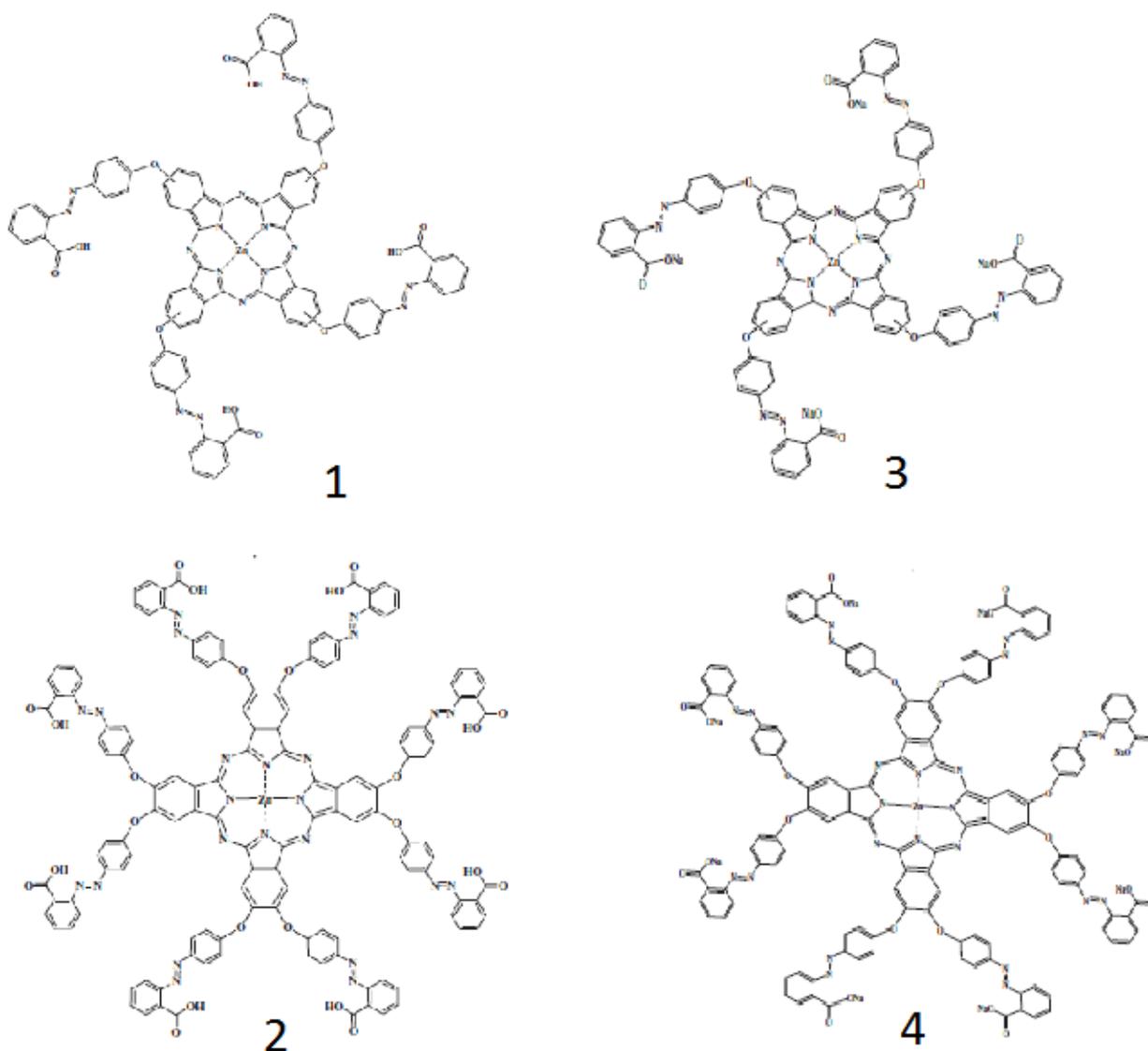


Рисунок 1.7. Производные цинкового комплекса фталоцианина, содержащие остатки окта(феноксифенил)дiazенилбензойной кислоты.

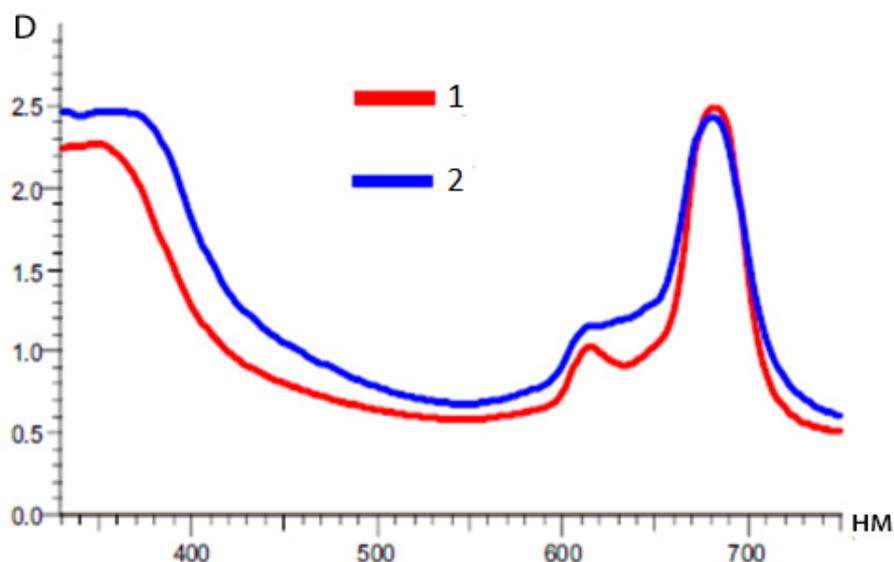


Рисунок 1.8. Электронные спектры фталоцианината цинка 1 и 2 (рисунок 1.7) в ДМФА.

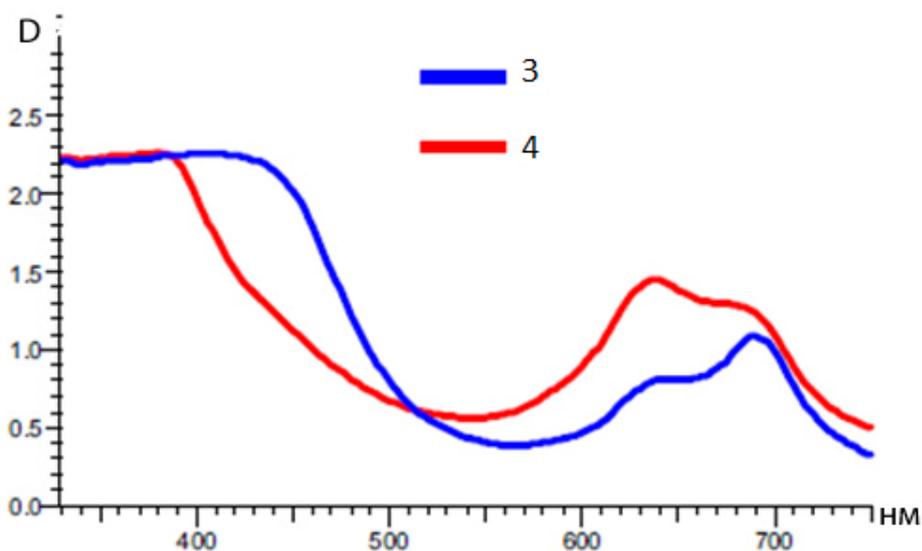
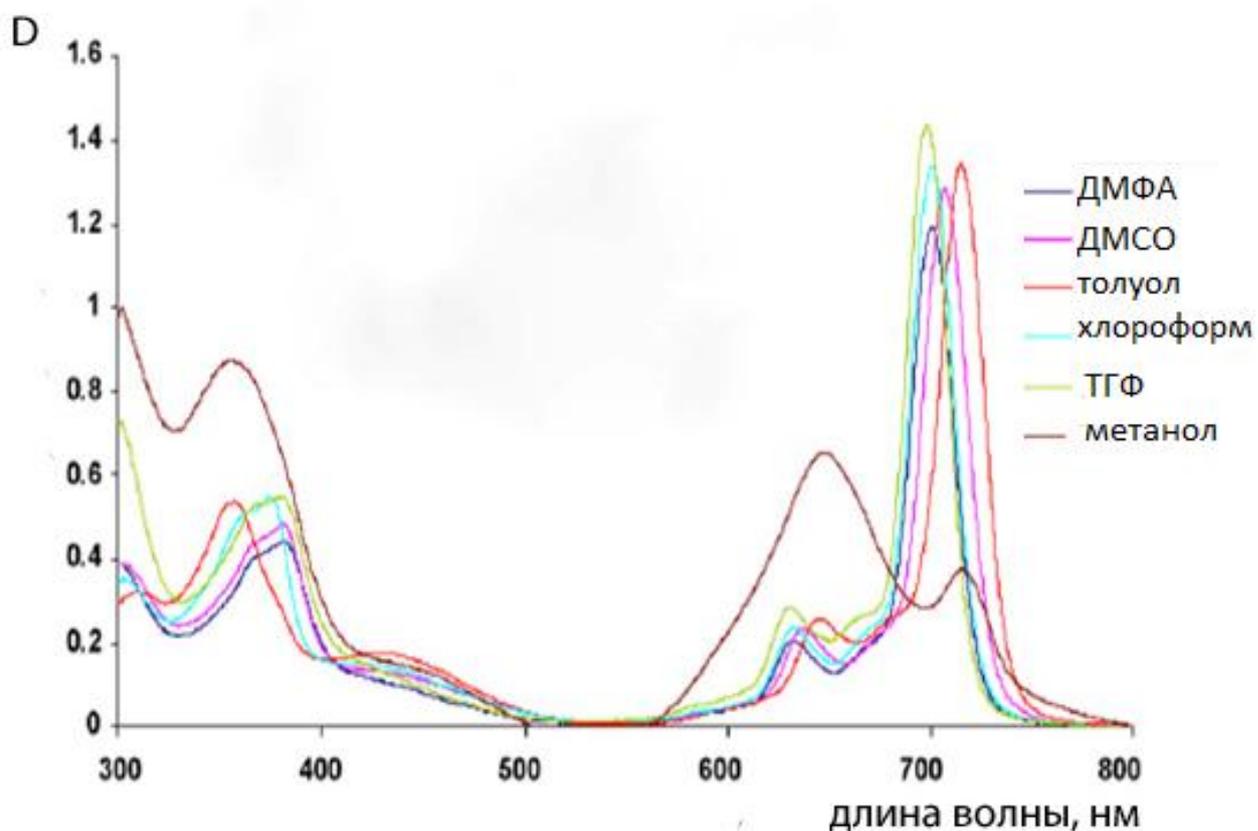


Рисунок 1.9. Электронные спектры фталоцианината цинка 3 и 4 (рисунок 1.7) в ДМФА.

В работе [56] проведен сравнительный анализ спектральных свойств Фц в зависимости от природы заместителя и металла для серии комплексов металлов группы ША (таблица 1.1). Все рассмотренные металлокомплексы, за исключением соединения 2а, в органических растворителях (ДМФА, ДМСО, ТГФ, толуол, хлороформ, метанол) показали узкие полосы поглощения в видимой области (730-750 нм), характерные для мономерного состояния. Для всех комплексов наблюдался гипсохромный сдвиг Q-полос, но их вид не изменялся, что доказывает отсутствие агрегатов в системе. Для металлокомплекса 2а образование агрегатов, как видно из спектра (рисунок 1.10), происходит в метаноле.

Таблица 1.1. Комплексы фталоцианинов с металлами группы ША.

Металл	Название лиганда	
	1(4),8(11),15(18),22(25)-6-тетра- <i>цис</i> -(4,7,10-триоксандака-1- сульфанилфталоцианин	2(3),9(10),16(17),23(24)-6-тетра- <i>цис</i> -(4,7,10-триоксандака-1- сульфанилфталоцианин
Al	1a	2a
Ga	1b	2b
In	1c	2c

**Рисунок 1.10.** Электронные спектры соединения 2a (таблица 1.1) в различных растворителях.

Изучение спектральных свойств третбутилфеноксизамещенного фталоцианината индия в различных растворителях показало, что во всех системах металлокомплексы находятся в мономерном состоянии, так как положение полосы поглощения (680-715 нм) соответствует мономеру [57]. Для всех систем наблюдается флуоресценция, характерная для мономерного состояния

(таблица 1.2). Сдвиг в красную область спектра можно объяснить преломлением растворителя (известно, что красное смещение поглощения спектров является функцией преломления растворителя). Поведение замещенных фталоцианинатов индия в таких растворителях, как толуол, хлороформ, ТГФ, ДМСО, ДМФА показывает разброс значений длины волны максимума полос поглощения на 22-25 нм, при этом вид полос не изменяется, что говорит об отсутствии агрегатов в системах.

В работе [58] приводятся данные о влиянии центрального атома металла на фотофизические свойства металлокомплекса фталоцианинина, с двумя видами заместителей (данные приведены в таблице 1.3). Все рассмотренные фталоцианины обладают хорошей растворимостью в большинстве растворителей, но 4-*трет*-бутилфеноксизамещенные металлокомплексы (вне зависимости от центрального металла) растворяются лучше, чем 4-*изо*-бутоксизамещенные аналоги, что

Таблица 1.2. Фотофизические свойства третбутилфеноксизамещенного фталоцианината индия.

Растворитель	Фталоцианин	$\lambda_{\max(Q)}$, нм	$\lambda_{\text{ем}}$, нм
ДМСО	Фталоцианинат индия	686	700
	Феноксифталоцианинат индия	691	705
	<i>Трет</i> -бутилфеноксифталоцианинат индия	692	702
ДМФА	Фталоцианинат индия	681	696
	Феноксифталоцианинат индия	686	700
	<i>Трет</i> -бутилфеноксифталоцианинат индия	686	697
Толуол	Феноксифталоцианинат индия	698	707
	<i>Трет</i> -бутилфеноксифталоцианинат индия	698	708
ТГФ	Фталоцианинат индия	687	698
	Феноксифталоцианинат индия	696	708
	<i>Трет</i> -бутилфеноксифталоцианинат индия	697	707
хлороформ	Феноксифталоцианинат индия	700	710
	<i>Трет</i> -бутилфеноксифталоцианинат индия	701	710

объясняется бóльшими размерами бутильной группы, которая повышает отталкивание молекул металлокомплексов между собой. Для различных центральных атомов металла наблюдается разный коэффициент экстинкции, причем наблюдается его уменьшение при переходе от алюминия через галлий к индию.

При добавлении к тетра(трибутиламмонийметил)фталоцианинату гидроксиалюминия липосом из фосфатидилхолина яичного желтка, наблюдается уменьшения агрегации фталоцианина (рисунок 1.11) [59]. Дальнейшее увеличение концентрации липосом не сказывается на форме спектра. Интенсивность флуоресценции при добавлении липосом вначале падает (рисунок 1.12, кривые 2, 3), но затем возрастает при увеличении концентрации фосфатидилхолина (рисунок 1.12, кривые 4, 5). Первичное снижение флуоресценции фталоцианина объясняется связыванием металлокомплекса с липосомами и образованию его агрегатов. Последующее увеличение флуоресценции Фц объясняется тем, что сами липосомы образуют агрегаты и их относительное количество возрастает.

При рассмотрении свойств фталоцианината алюминия в мицеллах TX-100 было отмечено, что изначально в фосфатном буфере фталоцианин образует агрегаты [60]. После добавления мицелл резко возросла интенсивность полосы поглощения молекул Фц (рисунок 1.13), что говорит о снижении количества агрегатов в системе.

Таблица 1.3. Фотофизические свойства фталоцианинатов в ТГФ.

Название металлокомплекса	$\lambda_{\max(Q)}$, нм	ϵ_{\max} , $M^{-1}cm^{-1}$
4-трет-бутилфеноксифталоцианинат алюминия	705	$2.6 \cdot 10^5$
4-трет-бутилфеноксифталоцианинат галлия	712	$2.3 \cdot 10^5$
4-трет-бутилфеноксифталоцианинат индия	720	$1.8 \cdot 10^5$
4-изо-бутоксифталоцианинат алюминия	711	$1.7 \cdot 10^5$
4-изо-бутоксифталоцианинат галлия	718	$1.5 \cdot 10^5$
4-изо-бутоксифталоцианинат индия	724	$1.1 \cdot 10^5$

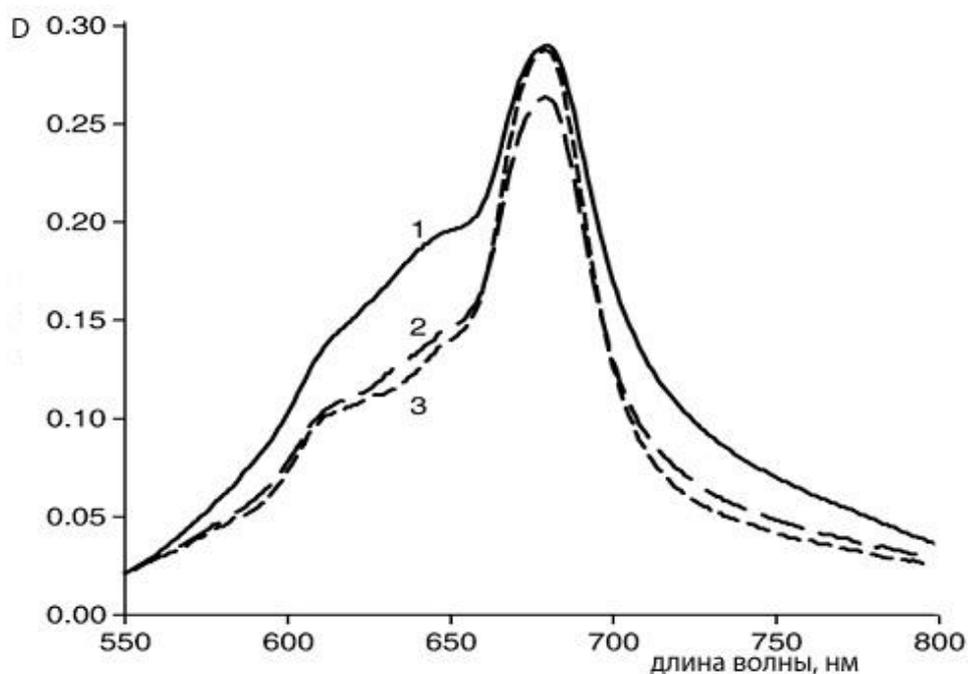


Рисунок 1.11. Электронные спектры AlONFцN_4 в буферном растворе в присутствии липосом из фосфатидилхолина яичного желтка в концентрации 0 (1), 20 (2), 80 мг/мл (3).

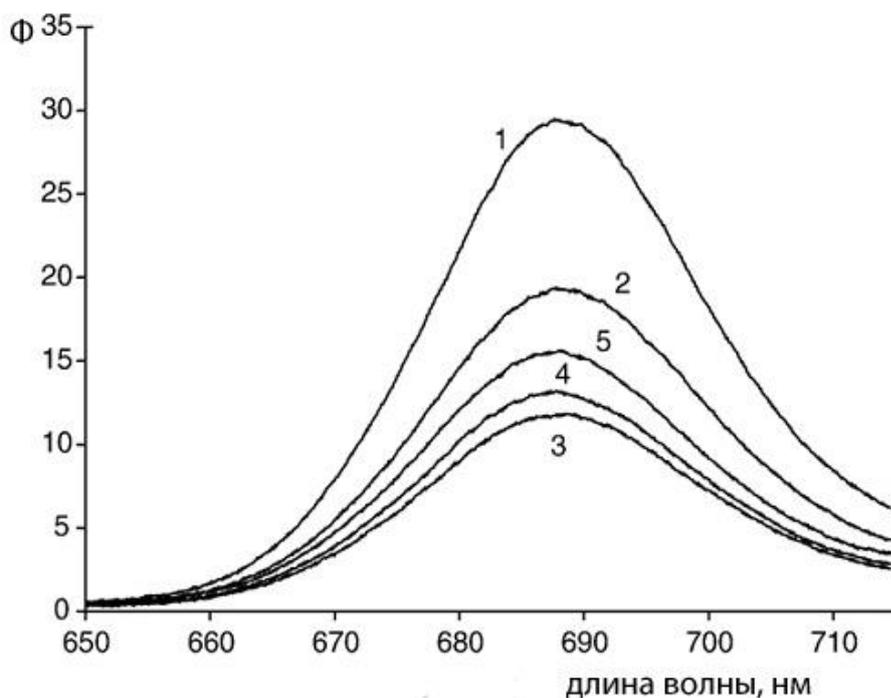


Рисунок 1.12. Спектры флуоресценции AlONFцN_4 (1.7 мкМ) при концентрациях фосфатидилхолина из яичного желтка 0 (1), 0.4 (2), 4 (3), 34 (4) и 150 мг/мл (5).

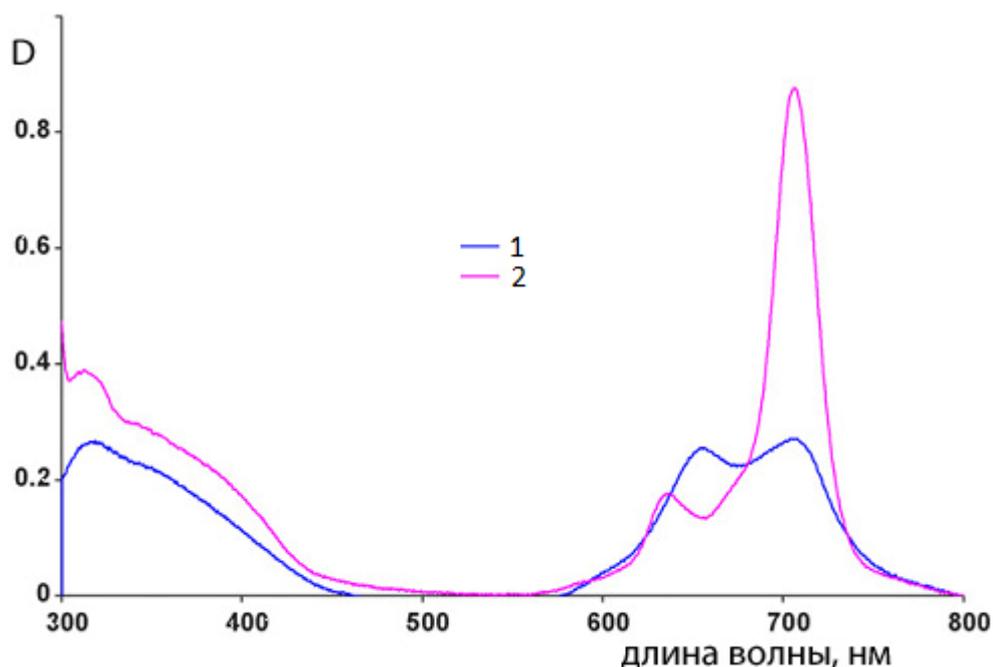


Рисунок 1.13. Электронные спектры фталоцианина алюминия в фосфатном буфере (1) и при добавлении мицелл ТХ-100 (2).

Сульфозамещенные металлокомплексы фталоцианина алюминия, растворенные в воде и ряде растворителей, образуют димеры и агрегаты. Добавление в систему Тритона Х-100 заметно увеличивает интенсивность характерных полос поглощения, соответствующих длине волны 650-700 нм. Предполагается, что агрегаты фталоцианина распадаются. Сами мицеллы при этом могут агрегировать.

В работе [61] рассматривается влияние экстралигандов фталоцианината кремния (рисунок 1.14) на его спектральные свойства. Спектры фталоцианинов соответствуют мономолекулярным формам, что также доказывается выполнением закона Бугера-Ламберта-Бера. Наблюдается батохромный сдвиг для соединений 3 и 6, имеющих фенокси группу, по сравнению со спектрами соединений 1, 2 и 7, имеющих алкокси группу (таблица 1.4). Также поведение фталоцианинатов кремния было изучено в растворе бычьего сывороточного альбумина [61]. Соединения характеризуются Q-полосой поглощения с максимумами 675, 683, 683, 687 нм для комплексов 1, 2, 3, 4 соответственно. Соединение 5 имеет интенсивную

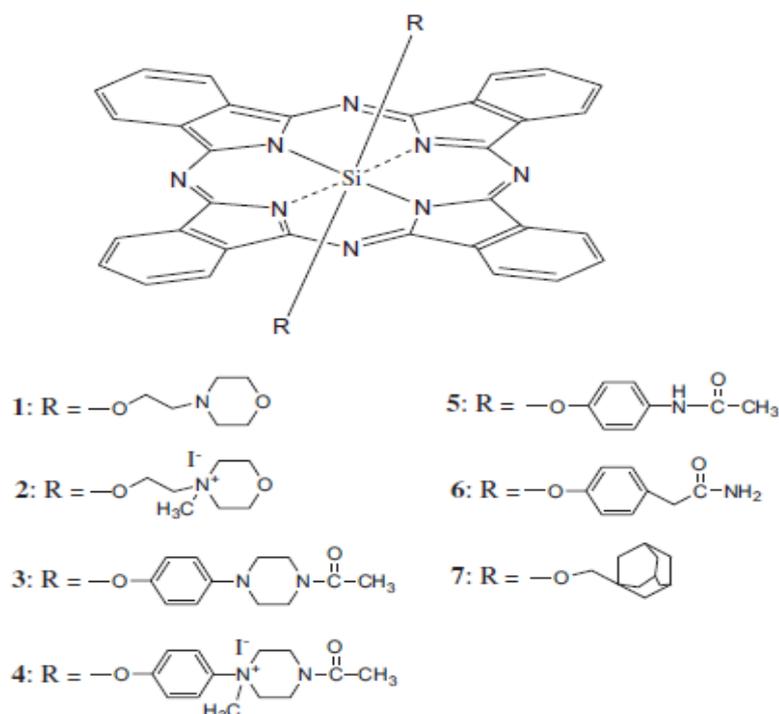


Рисунок 1.14. Структура фталоцианинатов кремния с различными экстралигандами.

Таблица 1.4. Фотофизические свойства фталоцианинатов кремния с различными экстралигандами (рисунок 1.14).

Фталоцианин	$\lambda_{\max(Q)}$, нм	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^{-5}$, $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{em} , нм
1	674	2.06	678
2	678	2.00	684
3	680	2.30	681
4	685	2.30	690
5	679	1.60	685
6	680	1.68	685
7	672	2.08	697

полосу поглощения при 685 нм и слабую полосу при 725 нм, соответствующую образованию J-агрегатов в системе. По сравнению с комплексом 5, для соединения 6 наблюдается существенное снижение интенсивности Q-полосы поглощения на длине волны 681 нм, что, предположительно, указывает на более низкую степень мономеризации для соединения 6, чем для соединения 5. Комплекс 7 проявляет меньшую склонность к агрегации, чем соединение 6, на что указывает достаточно высокая интенсивность Q-полосы поглощения. Этот эффект можно объяснить

наличием осевых заместителей в соединении 7, а именно, двух жестких и громоздких фрагментов адамантана, являющихся сильной стерической помехой.

1.4. Спектральные и редокс-свойства двухпалубных фталоцианинатов

1.4.1. Агрегационное поведение двухпалубных фталоцианинов.

Двухпалубные фталоцианиновые комплексы представляют собой два фталоцианиновых макроцикла, связанных с центральным трехвалентным ионом металла (чаще всего лантанида). Ион лантанида координируется с восемью атомами азота [62]. Длина связи между атомом азота и металлом варьируется в зависимости от ионного радиуса лантаноида. Спектроскопия ЭПР показывает, что молекулы двухпалубных фталоцианинов имеют нечетное число электронов. В такой двухпалубной структуре неспаренный электрон делокализован между двумя фталоцианиновыми кольцами, что подтверждается квантово-химическими расчетами и электронными спектрами [63, 64]. Устойчивыми являются анионная ($[\text{Фц}^{2-}\text{-M}^{\text{III}}\text{-Фц}^{2-}]$) и нейтральная монорадикальная ($[\text{Фц}^{2-}\text{-M}^{\text{III}}\text{-Фц}]^{0\bullet}$) формы металлокомплекса. Переход электрона ($5e_{g2} \rightarrow 2a_{2u}$) характеризует перенос заряда на однократно заполненную орбиталь, который наблюдается для нейтральной формы ($[\text{Фц}^{2-}\text{-M}^{\text{III}}\text{-Фц}]^{0\bullet}$) в зеленой области на 450-470 нм.

Электронные спектры являются одной из наиболее важных характеристик двухпалубных фталоцианинов. На положение полос и вид спектра в влияет природа растворителя [65, 66]. Электронный спектр фталоцианинового комплекса лютеция в хлороформе (рисунок 1.15) содержит интенсивную полосу поглощения с максимумом при 660 нм. Наличие полосы с максимумом при 457 нм показывает, что молекула в хлороформе существует в основном как нейтральная радикальная форма. Электронный спектр фталоцианина меняется при переходе от хлороформа к диметилформамиду (рисунок 1.15). Наблюдаются несколько полос поглощения – при 613 и 694 нм. Отсутствует поглощение в области 450-460 нм. По этим данным можно сделать вывод что, в ДМФА фталоцианиновый комплекс лютеция существует в анионной форме. Влияние растворителя можно объяснить либо различными эффектами сольватации, либо возможностью химического взаимодействия между комплексом фталоцианина и молекулами растворителя, растворенного кислорода [67] или примесями [68].

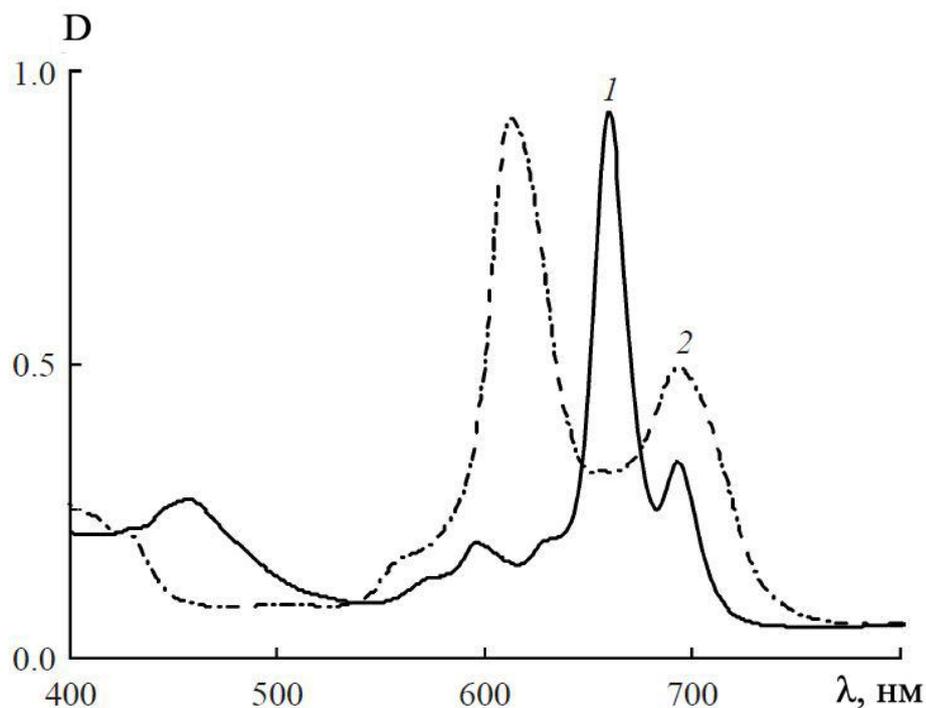


Рисунок 1.15. Электронные спектры LuФц₂ в хлороформе (1) и диметилформамиде (2) [19].

По сравнению с «обычными» фталоцианинами двухпалубные комплексы в существенно меньшей степени склонны к агрегации. Однако заместители во фталоцианиновом кольце способны индуцировать образование надмолекулярных структур, что оказывает влияние на спектральные характеристики. Ярким примером является взаимодействие краун-эфирного заместителя фталоцианина с катионами щелочных металлов с радиусами, не превышающими полость краун-эфира.

В работе [69] было проведено титрование раствора фталоцианинового комплекса в хлороформе раствором KBr в ацетоне. Добавление катионов металла к краунзамещенному фталоцианину привело к синему сдвигу Q-полосы (рисунок 1.16). Такие спектральные изменения свидетельствуют о формировании супрамолекулярных агрегатов. Согласно кривым титрования, один моль комплекса взаимодействует с двумя молями бромида калия [70]. Эти данные свидетельствуют о формировании супрамолекулярных димеров $2\{[(15C_5)_4Фц]MФц\} - 4KBr$, в которых два краунзамещенных фталоцианина связаны друг с другом через четыре катиона калия.

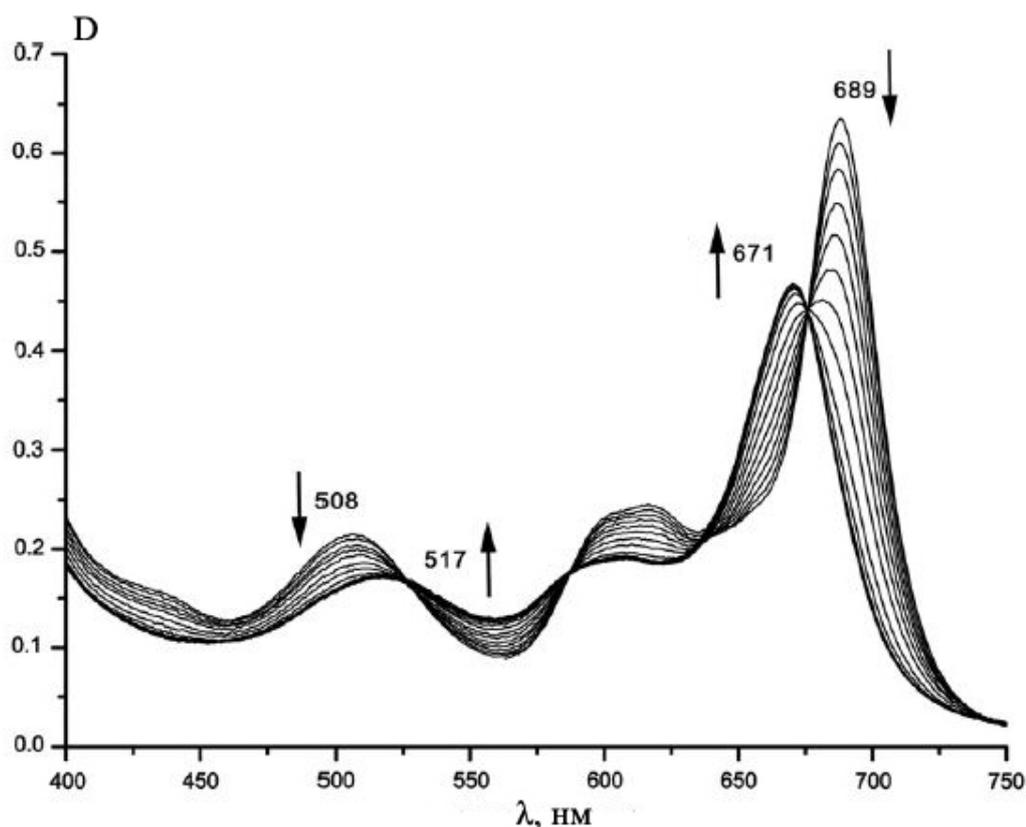


Рисунок 1.16. Изменения в электронных спектрах $[(15C_5)_4Ph]LaPh$ в $CHCl_3$ при титрования KBr в ацетоне. Стрелки указывают направление спектральной изменения [69].

Следует отметить, что величина гипсохромного эффекта зависит от природы металла и значение сдвига увеличивается с возрастанием радиуса лантанида. Например, комплекс La имеет Q-полосу при 689 нм, когда его димер характеризуется пиком на 671 нм. В то же время комплексу с Tm соответствует Q-полоса при 666 нм, а его димеру 657 нм.

Агрегация обычно изображается как компланарная ассоциация колец, переходящая от мономера к димеру и к комплексам высших порядков [71]. Это зависит от концентрации, температуры, природы растворителя, заместителей и типа ионов центральных металлов.

Агрегационное поведение двухпалубного фталоцианината лютеция было исследовано при различных концентрациях в ДМСО (рисунок 1.17) [72]. С увеличением концентрации металлокомплекса в растворе закономерно увеличивается интенсивность полос в спектрах поглощения в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. При этом положение полос и вид спектра не изменяются, то есть не появляются никаких указаний на проявление агрегации.

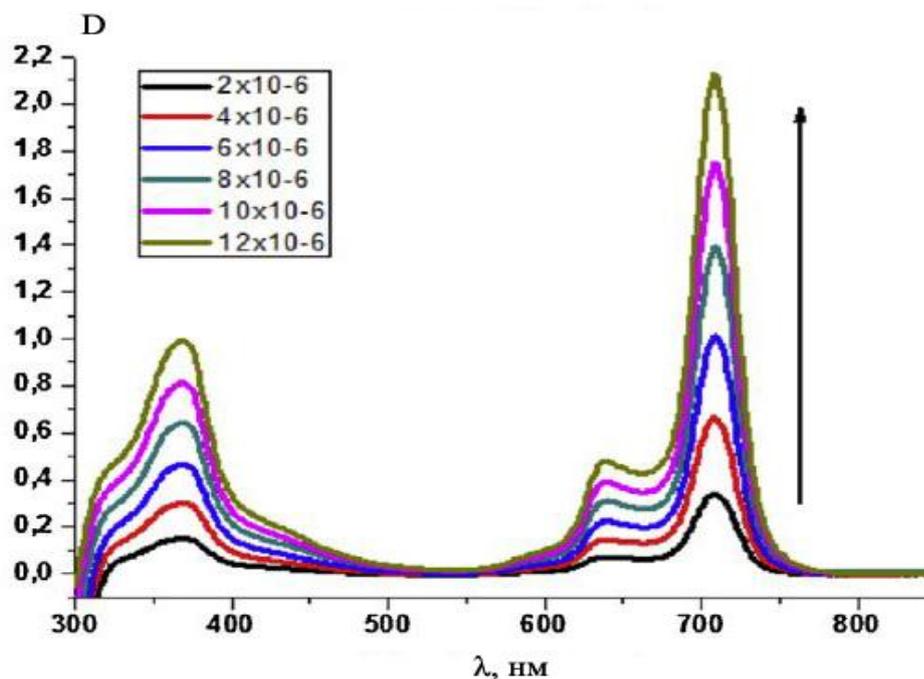


Рисунок 1.17. Электронные спектры LuPc_2 в ДМСО при различных концентрациях [72].

В работе [72] было изучено влияние полярности растворителя на агрегацию двухпалубных фталоцианинов. С увеличением полярности растворителя происходит уменьшение коэффициента экстинкции с сопутствующим увеличением ширины Q-полосы. Это сопровождается небольшим гипсохромным сдвигом максимумов полос (рисунок 1.18). Процесс агрегации можно связать с увеличением полярности растворителя в порядке: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{ацетон} < \text{метанол} < \text{вода}$. Природа растворителя не сильно изменяет энергию B- и Q-полос для двухпалубных фталоцианинов.

Так же изменение температуры может привести к процессу агрегации. Повышение температуры переводит раствор в мезофазу [73]. Как показано на рисунке 1.19, металлокомплексы вступают в межмолекулярное взаимодействие за счет сил притяжения, образуя столбчатые мезофазы (обозначается как \rightleftharpoons). Благодаря π - π - взаимодействию редкоземельные комплексы собираются в цепочки. Когда ионы металлов расположены достаточно близко могут возникнуть дополнительные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные магнетизмом металла (обозначенные как \leftrightarrow). Взаимодействие π - π -типа (\rightleftharpoons) является силами Ван-дер-Ваальса, которые обратно пропорциональны шестой степени межмолекулярной длины.

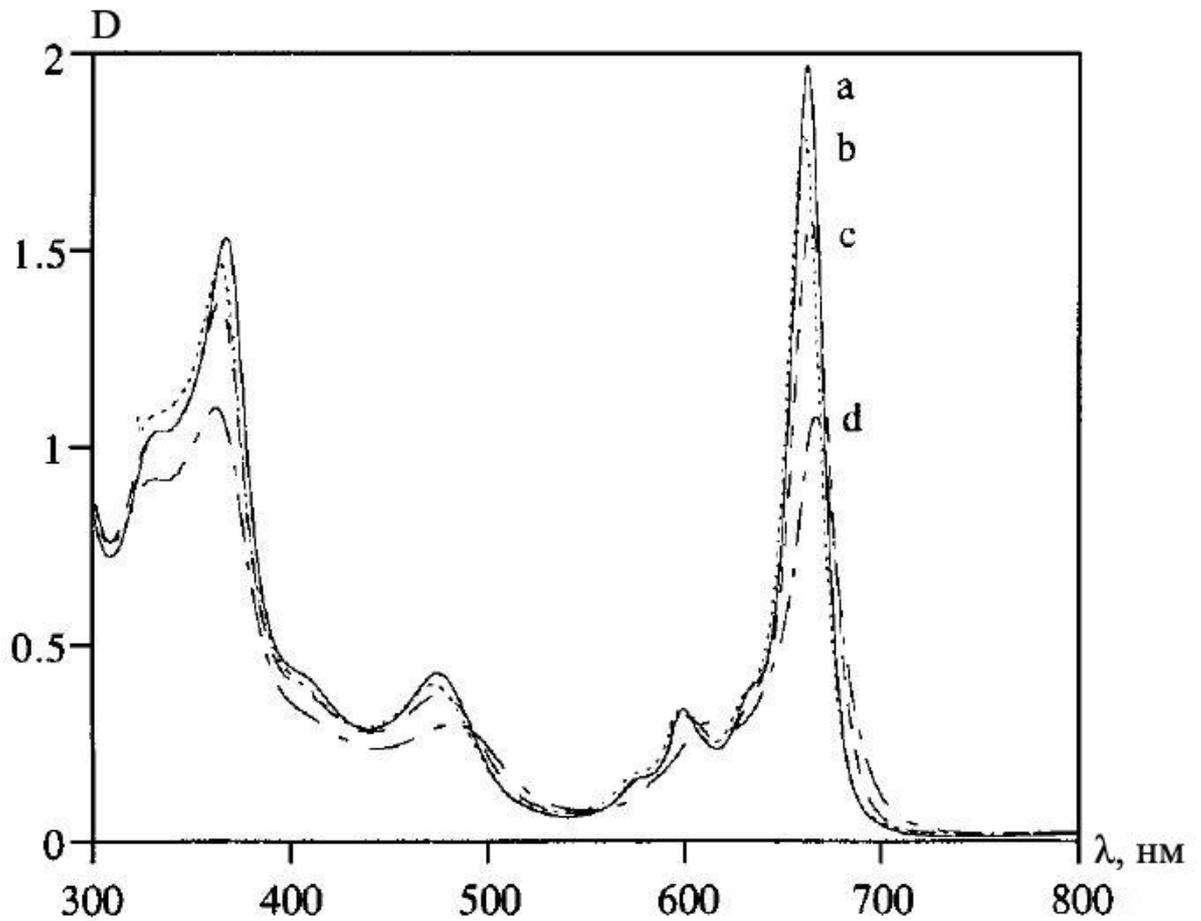


Рисунок 1.18. Электронные спектры LuF_2 в различных растворителях: *a* - дихлорметане, *b* - ацетоне; *c* - метаноле, *d* - воде [72].

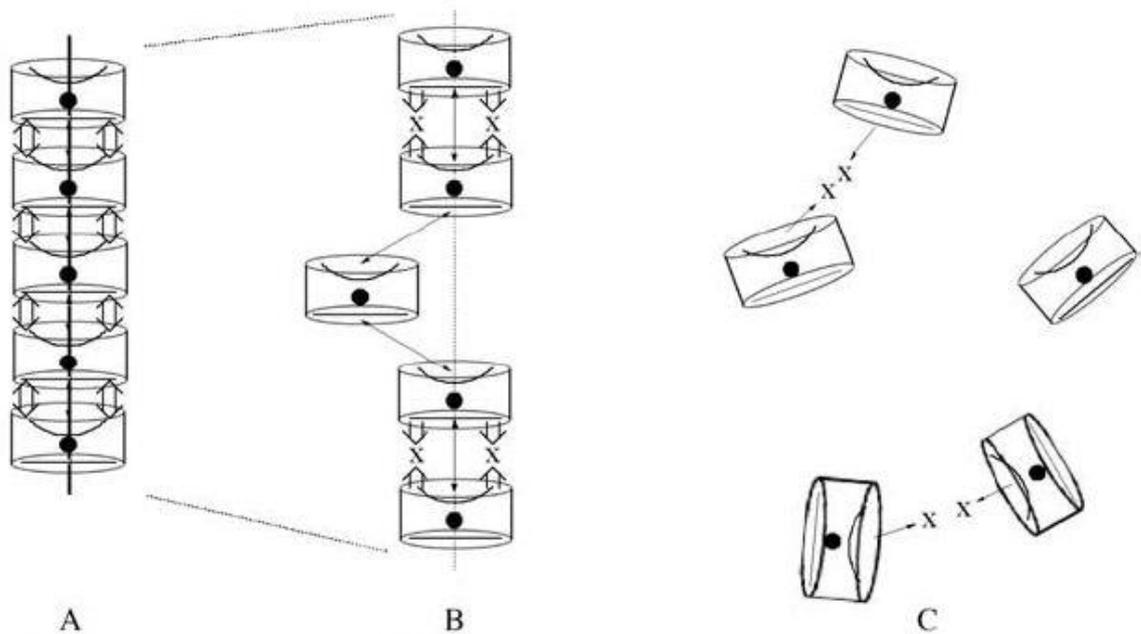


Рисунок 1.19. Схематическое изображение межмолекулярных взаимодействий MF_2 , (\Leftrightarrow): π - π взаимодействие, (\leftrightarrow) дополнительное взаимодействие [73].

В противоположность этому, дополнительное взаимодействие (\leftrightarrow) квази-одномерной цепи металлов обусловлена силой Кулона, которая обратно пропорциональна второй степени расстояния между ионами металла. Таким образом, π - π -взаимодействие (\Leftrightarrow) действует на очень коротком расстоянии, в то время как сила Кулона (\leftrightarrow) действует на более дальнем расстоянии.

Как показано на рисунке 1.20, при более высоких температурах расстояние между металлокомплексами увеличиваются. Силы с малой дальностью связывания (π - π -взаимодействия (\Leftrightarrow)) прекращают действовать, в то время как сила Кулона (\leftrightarrow) по-прежнему сохраняется. При дальнейшем повышении температуры перестают действовать и кулоновские силы.

Так же в ходе исследования были получены электронные спектры растворов комплексов в хлороформе и соотнесены со спектрами агрегации (таблица 1.5).

Таблица 1.5. Соотнесение электронных спектров растворов двухпалубных фталоцианинатов лантанидов в хлороформе.

металл	конц. в CHCl_3 10^{-6} моль/л	λ_{max} , нм (log ϵ)		
		Q полоса		
		Q_{0-1}	агрегация	Q_{0-0}
1: M = La	6.75	630.7 (4.78)		701.4 (5.06)
2: M = Ce	6.77		656.9 (5.20)	699.0 (4.84)
3: M = Eu	6.67	617.0 (4.70)	657.4 (4.69)	685.8 (5.25)
4: M = Gd	6.64	617.1 (4.69)	655.7 (4.68)	684.1 (5.26)
5: M = Tb	6.70	615.0 (4.71)	653.7 (4.69)	682.1 (5.31)
6: M = Yb	6.72	610.5 (4.65)	649.7 (4.69)	676.0 (5.27)
7: M = Lu	6.59	608.2 (4.65)	644.4 (4.65)	673.6 (5.30)

Как видно из данных, приведенных в таблице 1.5, агрегация приводит к смещению Q-полосы в красную область, что согласуется с другими работами.

1.4.2. Фотохимические свойства двухпалубных фталоцианинов.

Исследование люминесценции двухпалубных лантанидных фталоцианинов комплексов является одной из самых перспективных областей применения, благодаря возможности приложения, прежде всего, в области биомедицины [74].

Отмечается сильное π - π -взаимодействие между тетрапиррольными лигандами, зависящее от радиуса лантаноида (принципиальная роль центрального атома редкоземельного элемента заключается в том, что чем меньше радиус, тем больше взаимодействие). Атомы металла незначительно влияют на спектры поглощения комплексов, но они оказывают влияние на динамику возбужденных состояний [75].

Металл-комплексообразователь парамагнитной природы наиболее сильно влияет на динамику возбужденных состояний [76, 77]. Парамагнитные ионы металла увеличивают выход триплетного состояния, но сокращают время жизни возбужденного состояния примерно до 5 нс [78, 79]. Кроме того, наличие в кольце громоздких заместителей часто приводит к тушению флуоресценции [80].

На рисунок 1.20 видно, что интенсивность полос флуоресценции комплекса 1 выше, чем у комплекса 2. Это обусловлено наличием разветвленного *трет*-бутильного заместителя, который находится недалеко от кольца фталоцианина.

В работе [74] были исследованы двухпалубные комплексы Er^{III} , Yb^{III} и Lu^{III} тетра(15-краун-5)-фталоцианинов. Было найдено, что для комплексов наблюдается молекулярная флуоресценция в видимой области (рисунок 1.21, таблица 1.6).

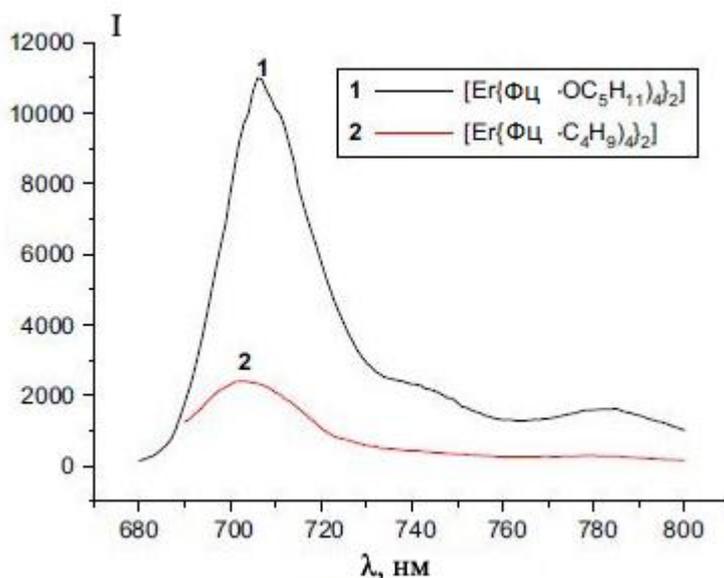


Рисунок 1.20. Спектры флуоресценции комплексов $\text{Er}\text{Фц}_2$ ($2 \cdot 10^{-5}$ М) в CHCl_3 [80].

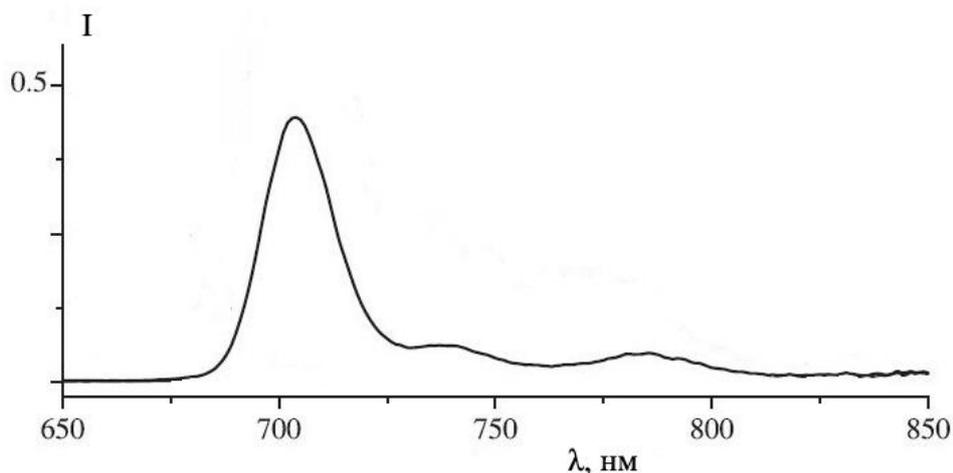


Рисунок 1.21. Спектры флуоресценции LuФц₂ (длина волны возбуждения 360 нм, 10⁻⁵ М, СНСl₃) [74].

Таблица 1.6. Фотофизические свойства LuФц₂.

Соединение	λ_F , нм	τ_F , нс	$k_F 10^6, c^{-1}$	Φ_F	$k_{ST} 10^6, c^{-1}$	Φ_{ST}
LuФц ₂	704, 737, 784	6.1	1,63	0.010	161	0.99

λ_F - максимумы полос флуоресценции;

τ_F - время жизни возбужденного состояния;

k_F - константа скорости флуоресценции;

Φ_F - квантовые выходы флуоресценции;

k_{ST} - константы скорости интеркомбинационного перехода;

Φ_{ST} - квантовый выход интеркомбинационного перехода.

Небольшое время жизни возбужденного состояния объясняется низкой вероятностью перехода $S_1 \rightarrow S_0$ в комплексе. А так же наличие небольшого стоксового сдвига между спектрами поглощения и спектрами флуоресценции говорит о том, что испускаемые фотоны одним кольцом фталоцианина могут поглощаться другим. Изучение интеркомбинационного перехода выявило высокую эффективность данного процесса. Таким образом, интеркомбиционный переход является основным путем релаксации электрона для двухпалубных фталоцианиновых комплексов лутеция. Спектры фосфоресценции для исследованных соединений не наблюдались, что так же подтверждает эффективность интеркомбинационного перехода.

Следует отметить, что для фталоцианинов лантаноидов характерна фотогенерация синглетного кислорода [74, 76]. Таким образом, можно предположить, что в исследуемых соединениях тушение фосфоресценции лиганда

происходит через дезактивацию триплетного состояния молекулами синглетного кислорода [77], но такие исследования не проводились.

В отличие от фталоцианина Lu^{III} комплексы Er^{III} и Yb^{III} могут проявлять не только молекулярную флуоресценцию в видимой области спектра, но и 4*f*-люминесценцию в инфракрасной области.

Было обнаружено, что для раствора комплекса иттербия молекулярная люминесценция не полностью угасает. Квантовый выход составляет 0.0012, что является достаточным условием для передачи энергии возбуждения на излучательный уровень ионов лантаноида. Известно, что триплетные уровни фталоцианина и резонансный уровень Yb^{III} находятся достаточно близко. Это позволило зарегистрировать 4*f*-люминесценцию в диапазоне 920-1060 нм при возбуждении в области поглощения полосы *Sore*. Квантовый выход составляет менее $0.06 \cdot 10^{-4}$.

В работе [62] был исследован эффект оптического предела бис-2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианината диспрозия ($\text{Dy}^{\text{Bu}}\text{Фц}_2$) в растворе ТГФ, и предложена новая теоретическая модель, описывающая люминесценцию.

В ходе работы было измерено время затухания флуоресценции с длинами волн возбуждения 450 и 650 нм. Соответствующие кривые представлены на рисунке 1.22. Флуоресценция от В-группы была намного слабее, чем от Q-группы. Природа такого поведения до сих пор не ясна. Для измерения квантового выхода флуоресценции Q-группы, в качестве эталонного вещества использовали раствор родамина 800 в метаноле. Родамин-800 имеет форму спектра флуоресценции, аналогичную $\text{Dy}^{\text{Bu}}\text{Фц}_2$ (рисунок 1.23). Для $\text{Dy}^{\text{Bu}}\text{Фц}_2$ был рассчитан квантовый выход флуоресценции, значение которого составило 0.003. Столь низкое значение квантового выхода флуоресценции связано с преобладанием безызлучательных процессов релаксации.

На рисунке 1.24 показана модель динамики возбуждения молекул. Сначала все молекулы находятся в N_0 невозбужденном состоянии. При возбуждении красителя лазером с длиной волны 532 нм происходит деление молекул на два типа. Первый тип – это молекулы, которые перешли в возбужденное состояние, через Q- и В-переходы (обозначены как S_1 и D_1 соответственно). Они отличаются друг от друга по энергии и имеют сопоставимые времена жизни.

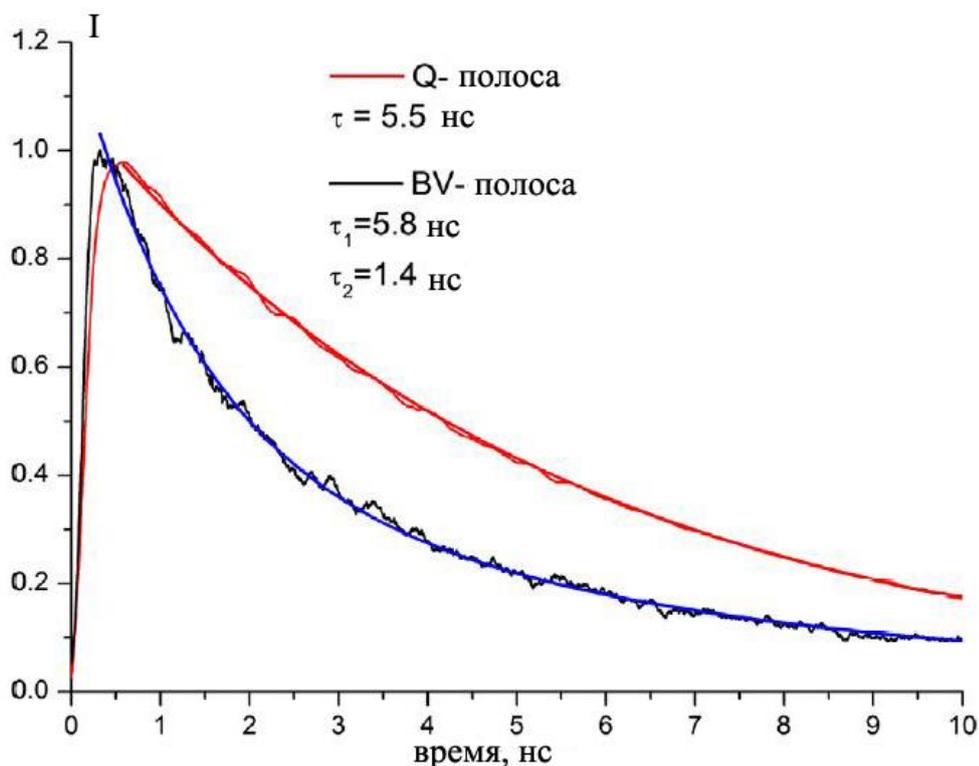


Рисунок 1.22. Кривые затухания флуоресценции $\text{Dy}^{\text{Bu}}\text{ФЦ}_2$ в растворе ТГФ при возбуждении в 470 и 650 нм, соответствующей В- и Q-переходы, соответственно [81].

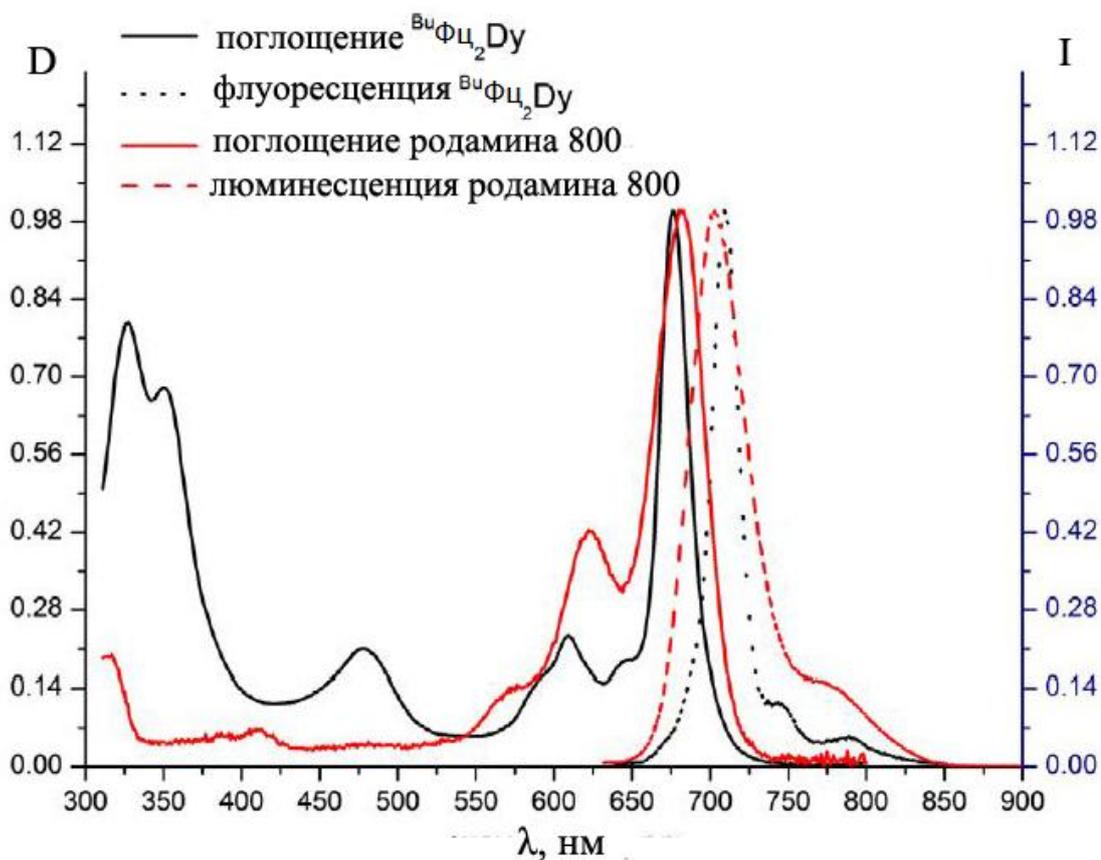


Рисунок 1.23. Сравнение спектров поглощения и флуоресценции растворов $\text{Dy}^{\text{Bu}}\text{ФЦ}_2$ и родамина-800 [81].

по энергии и имеют сопоставимые времена жизни. В-переходы проявляют дублетное поведение из-за неспаренных электронов, которые участвуют в данном переходе. Для Q-перехода характерен синглет-синглетный характер. Присутствие электрона на однократно занятой молекулярной орбитали не носит первостепенное значение, потому что полоса соответствует переходу с ВЗМО на НСМО.

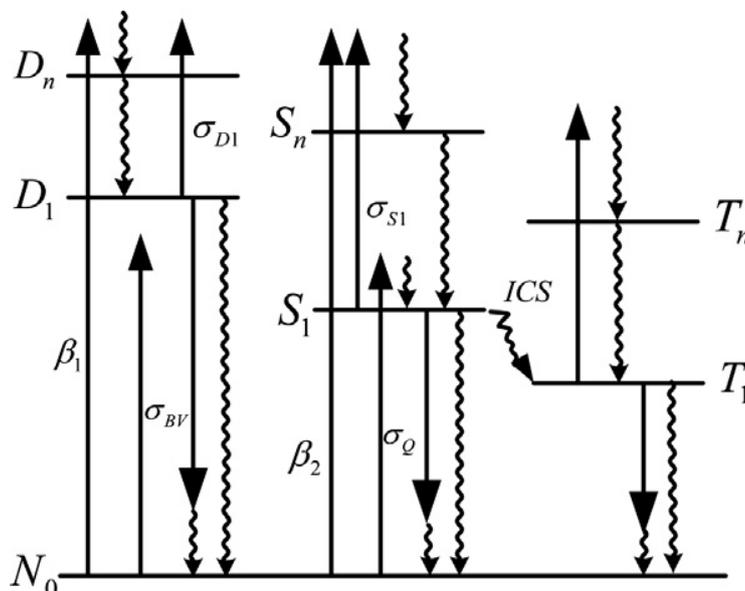


Рисунок 1.24. Диаграмма возбуждения и релаксационных процессов при возбуждении на 532 нм [81].

Поглощение второго фотона молекулой, которая ранее была возбуждена по первому типу (В-переход) переводит электрон на D_n уровень. В то время, как молекула другого типа из состояния S_1 может перейти в первое триплетное состояние T_1 , либо на более высокий по энергии уровень S_n .

Так же на рисунке 1.24 показаны процессы релаксации: флуоресценция, внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия.

В данной модели процессы двухфотонного поглощения характеризуются расчетными коэффициентами β_1 и β_2 . Полученные значения показывают, что существует конкуренция между В- и Q-переходами, что в свою очередь уменьшает вероятность образования триплетного состояния. Низкое значение квантового выхода указывает на преобладание безызлучательного пути релаксации, что так же отмечалось в работе [74].

1.5. Агрегационное поведение, координационные и спектральные свойства хлоринов

1.5.1. Структура и фотофизические свойства молекулы хлорофилла.

Основными структурными элементами молекулы хлорофилла являются атом магния, хелатированный четырьмя атомами азота тетрапиррольного макрогетероцикла хлорина, имеющего на периферии кольца алкильные и ацильные заместители. При этом один из последних этерифицирован остатком высокомолекулярного изопреноидного спирта фитола (рисунок 1.25). Наибольший вклад в формирование молекулярных орбиталей хлорофилла вносят ароматическая π -электронная система тетрапиррольного кольца, а также, в меньшей степени, p -орбиталь центрального атома магния [82].

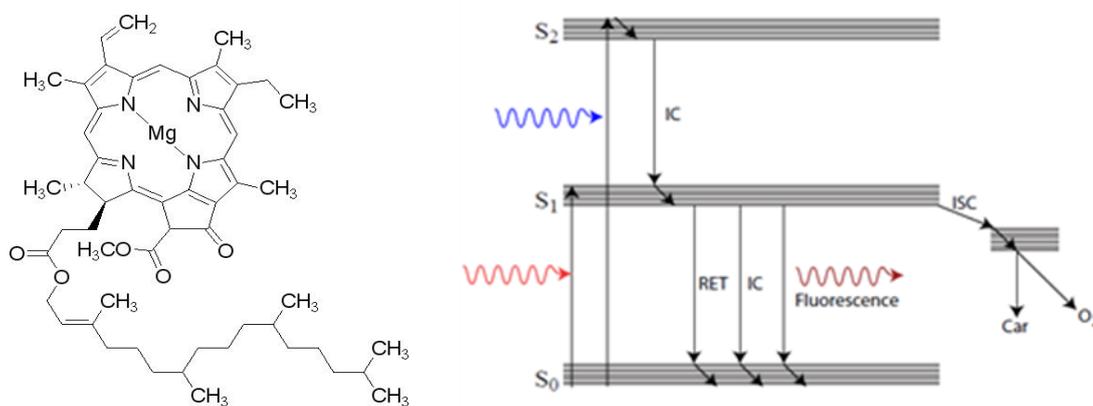


Рисунок 1.25. Структура молекулы хлорофилла *a* (слева) и диаграмма Яблонского, отражающая возможные механизмы возбуждения и релаксации для молекулы хлорофилла *a* (справа). (Обозначения: IC - внутренняя конверсия, ISC - интеркомбинационная конверсия, RET - резонансный перенос энергии, Car - молекулы каротиноидов-акцепторов) [83].

Типичный спектр поглощения Хл имеет две наиболее интенсивных полосы в видимой области спектра. Первая коротковолновая полоса Core (В-полоса) в области 430 нм с молярным коэффициентом экстинкции $1.5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и энергией около 2.88 эВ соответствует π - π^* -переходу, а вторая, более длинноволновая Q-полоса (состоящая из двух компонент Q_x - и Q_y -) в области длин волн около 670 нм с ϵ порядка 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ представляет собой полосу переноса заряда лиганд-металл [84].

В этой связи параметры первой полосы поглощения отражают изменения распределения электронной плотности в ароматической системе макроцикла в

основном и возбужденном состоянии пигмента, в то время как параметры Q-полосы зависят только от энергии основного состояния молекулы и взаимодействия с атомом металла. При этом взаимодействие с молекулами растворителя по центральному атому металла не приводит к существенным спектральным сдвигам, поскольку магний, в отличие от переходных металлов, не вносит существенных возмущений в π -электронную ароматическую систему макроцикла [85].

Помимо поглощения, для возбужденных мономеров Хл (в отличие от димеров и других ассоциированных форм) при облучении в полосу Core характерна флуоресценция с максимумом испускания при 670 нм и плечом в области 720-730 нм (рисунок 1.26) [84].

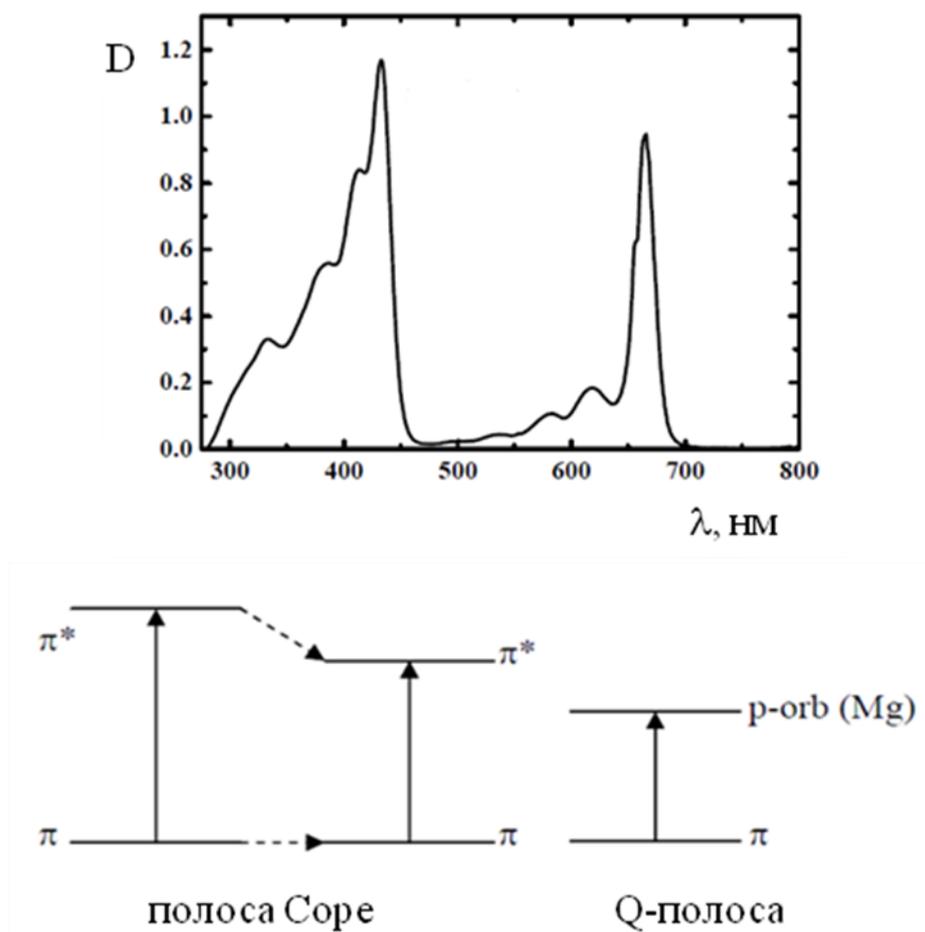


Рисунок 1.26. Типичная форма электронного спектра молекулы Хл (*сверху*) и схема соответствующих электронных переходов (*снизу*) [84].

Специфичные для молекул Хл структурные фрагменты в виде фитольного остатка, этерифицирующего пропионовокислую группу на периферии тетрапиррольного кольца, а также центрального катиона магния, играют важную роль в формировании пространственной структуры пигмента, его взаимодействии с биомакромолекулами и нуклеофильными агентами, оказывая существенное влияние на его фотофизические свойства.

Хелатирование иона магния тетрапиррольным макрогетероциклом существенно повышает время жизни первого синглетного возбужденного состояния молекулы Хл и, в отличие от катионов переходных металлов, снижает вероятность интеркомбинационной конверсии, сопровождающейся формированием долгоживущих возбужденных триплетных состояний, способных в аэробной среде на свету генерировать активные формы кислорода или осуществлять передачу электрона на другие акцепторы [83]. Тем не менее, для мономерной формы Хл в растворе, в отличие от димеров и ассоциатов, как правило, присутствующих *in vivo*, характерно образование на свету устойчивых триплетных состояний.

Присутствие гидрофобного фитольного остатка в молекуле Хл обеспечивает его фиксацию в мембранных и мицеллярных системах, а также способность к агрегации за счет гидрофобных взаимодействий [86]. Помимо этого, важнейшая роль фитольного остатка с большой молекулярной массой состоит во внутримолекулярной стерической регуляции. Так в работе [85] сравнение параметров поглощения и флуоресценции хлорофилла и хлорофиллида, а также их безметалльных производных в различных растворителях показало зависимость спектра поглощения от присутствия фитольного остатка. Данный эффект существенно зависит от природы растворителя и не может быть объяснен исключительно влиянием появления карбоксильной группы на периферии ароматической системы, поскольку депротонирование остатка пропионовой кислоты, по данным авторов, не оказывало существенного влияния на спектр.

Согласно более поздним исследованиям тех же авторов [87], присутствие центрального атома магния не оказывает влияния на сольватохромизм π -электронной системы Хл, а гидрофобный фитольный остаток не взаимодействует с сольватной оболочкой хромофора. Однако оба эти структурных элемента

оказывают сильное влияние на конформацию макроцикла: гидролиз сложноэфирной связи увеличивает его гибкость, а хелатирование катиона магния способствует его уплощению. При этом влияние фитольной группы на конформацию пигмента осуществляется путем взаимодействия с циклопентеновым кольцом, а этерификация фитолом пропионовокислого остатка на периферии макроцикла препятствует хелатированию атома магния собственной карбоксильной группой.

В той же работе на примере бактериохлорофилла и его бесфитольного производного (бактериохлорофилида) показано влияние координационного числа иона магния, зависящего от числа аксиальных лигандов, на электронный спектр пигмента в области Q_x -полосы [85]. Это число определяется в основном электронодонорными свойствами как молекул растворителя, так и функциональных групп ближайшего макромолекулярного окружения.

1.5.2. Влияние природы растворителя на фотофизические свойства хлорофилла.

Разнообразие функций Хл как фотосинтетического кофактора достигается путем взаимодействия его π -электронной системы или центрального иона магния с различными апоферментами. Данное взаимодействие осуществляется путем образования донорно-акцепторных связей и межмолекулярных взаимодействий, изменяющих окислительно-восстановительный потенциал и фотофизические свойства пигмента. В частности, в ранней литературе описаны корреляции между положением максимумов поглощения и флуоресценции в спектрах Хл и параметрами растворителя, такими как полярность и поляризуемость (см., например, [88], [89]). Данные свойства растворителей приближенно характеризуются величиной диэлектрической проницаемости, определяемой из дипольного момента молекул, и показателем преломления. В более точном приближении следует рассматривать функции полярности $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ и поляризуемости $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, где n - показатель преломления, ϵ - диэлектрическая постоянная растворителя [90].

В упомянутой ранее работе [84] для полосы $Soret$ в электронном спектре Хл имеет место красное смещение по мере роста полярности растворителя, в то время

как положение длинноволнового максимума поглощения практически не зависит от вязкости и полярности растворителя (рисунок 1.27, таблица 1.7). Данный эффект объясняется стабилизацией π^* -возбужденного состояния пигмента в полярных растворителях и, как следствие, снижением разности энергий между основным и возбужденным состояниями молекулы при неизменном уровне энергии основного состояния, с которого происходит перенос заряда на атом металла.

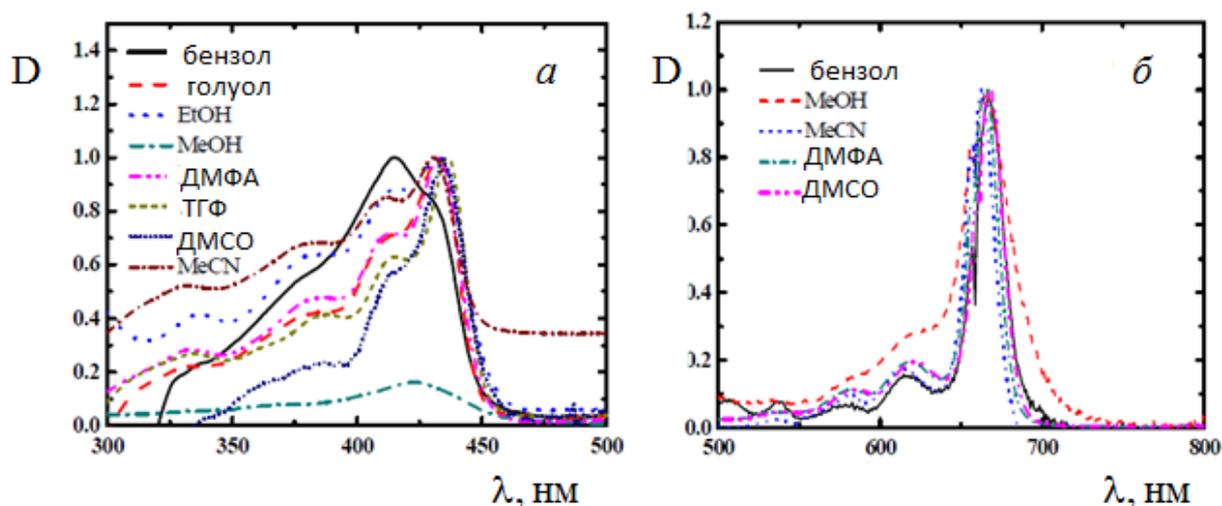


Рисунок 1.27. Электронные спектры Хл в области полосы Soret (а) и Q-полосы (б) в растворителях с различной полярностью.

Таблица 1.7. Таблица спектральных параметров для Хл [84].

Растворитель	Полярность	Диэлектрическая проницаемость	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (нм)		$\epsilon(Q)$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
			Soret	Q	
Толуол	2.4	2.38 ^a	432	664	73,000
Бензол	2.7	2.27 ^a	415	667	84,600
ТГФ	4.0	7.58 ^a	436	664	70,400
Этанол	5.0	29.60 ^b	432	666	67,903
Метанол	5.1	32.70 ^a	423	666	12,049
Ацетонитрил	5.8	37.50 ^c	430	663	194,000
ДМФА	6.4	36.71 ^a	433	666	141,400
ДМСО	7.2	46.68 ^a	434	666	32,000

^a 25 °C

^b 24 °C

^c 20 °C

В отличие от Q-полосы поглощения, индифферентной к природе растворителя, максимум флуоресценции Хл смещается в сторону меньших энергий по мере роста вязкости и полярности растворителя, что также свидетельствует об изменении энергии возбужденного состояния в ходе его сольватации (рисунок 1.28, таблица 1.8). Время жизни первого синглетного возбужденного состояния для молекул Хл, по данным тех же авторов, составляет 5.5-7.5 нс и не зависит от природы растворителя [84].

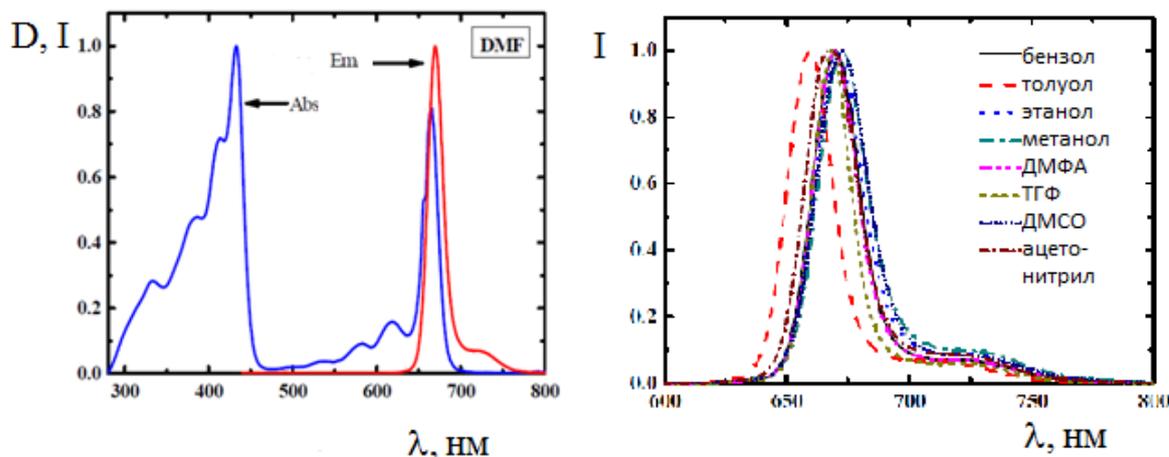


Рисунок 1.28. Электронные спектры и спектры флуоресценции Хл в ДМФА (а) и зависимость положения максимума испускания от природы растворителя (б)

Таблица 1.8. Параметры спектров флуоресценции Хл в различных растворителях.

Растворитель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{cm}}$ (нм)	(cm^{-1}) Core	(cm^{-1}) Q	E_{00} (cm^{-1})	τ_0 (нс)
Бензол	670	23,148.15	15,174.51	19,161.33	5.49±0.29
Толуол	659	24,096.39	14,925.37	19,510.88	7.52±0.07
Этанол	673	22,935.78	14,947.68	18,941.73	6.13±0.21
Метанол	673	23,148.15	14,903.13	19,025.64	5.54±0.29
ДМФА	670	23,640.66	14,858.84	19,249.75	7.52±0.07
ДМСО	673	23,255.81	14,970.06	19,112.94	6.79±0.13

В работе [87] была выявлена корреляция между величиной энергии перехода и функцией поляризуемости растворителя $R(n^2)$, где n – показатель преломления

среды. В целом с ростом полярности растворителя наблюдается снижение энергий электронных переходов, соответствующих Q_x - и Q_y -полосам в спектре бактериохлорофилла, однако линейные аппроксимации для групп протонных и апротонных растворителей различаются тангенсом угла наклона.

При этом характер зависимости для протонных растворителей (на примере серии первичных спиртов), способных к образованию водородных связей, заметно различается для металлсодержащих и производных свободного основания Хл, что свидетельствует в пользу участия атома металла во взаимодействии с полярными Н-донорными растворителями. Одновременно с этим авторами на примере метилового эфира Хл была продемонстрирована независимость сродства пигмента к полярным растворителям от присутствия свободной пропионовокислой группы на периферии макроцикла.

По данным теоретических расчетов ширины и формы Q-полосы поглощения для хлорофилла с использованием вибрационных частот и факторов Франка-Кондона [91], существует различие в распределении факторов Франка-Кондона для гекса- и пентакоординированной формы молекул Хл (с одним или двумя аксиальными лигандами, соответственно), причем последняя наиболее соответствует по спектральным данным состоянию молекул Хл *in vivo*. В различных растворителях и их смесях наблюдается как правило определенное соотношение обеих форм с преобладанием одной из них. В связи с этим моделирование состояния хлорофилла в составе фотосинтетического аппарата целесообразно производить в присутствии координирующих растворителей, в том числе смешанного состава, с учетом числа аксиальных лигандов у атома магния и специфического взаимодействия в ходе сольватации, в том числе через образование водородных связей с молекулами растворителя.

1.5.3. Специфическое взаимодействие хлорофилла с молекулами растворителя.

Простейшим примером координационного связывания молекул растворителя является образование гидратов хлорофилла в водно-органических растворах. По данным квантово-химических расчетов [92], в неполярных и слабополярных растворителях (циклогексан, хлороформ) гидратация молекул Хл протекает

самопроизвольно с выделением энергии, в то время как в полярных средах координационные связи атома магния заняты более сильными нуклеофильными агентами, препятствующими гидратации. Большая устойчивость дигидратированной формы хлорофилла $\text{Хл} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с моногидратом $\text{Хл} \cdot \text{H}_2\text{O}$ объясняется кооперативным взаимодействием между двумя лигандами (рисунок 1.29).

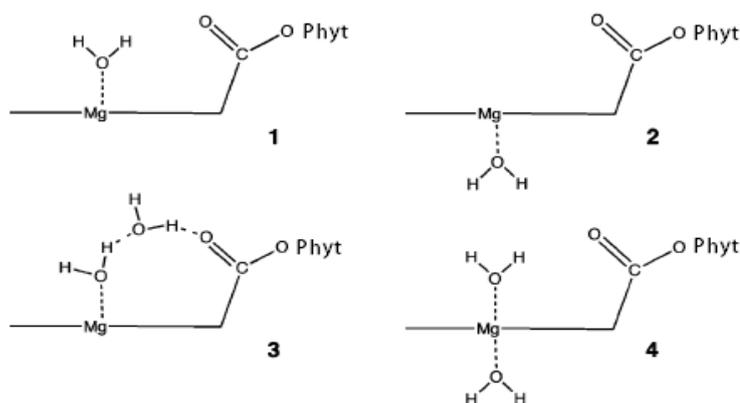


Рисунок 1.29. Способы координации одной или двух мостиковых молекул воды молекулой Хл [92].

Систематическое исследование специфической сольватации молекул Хл в различных растворителях [93] показало, что характер четырехполосной структуры электронного спектра Хл в длинноволновой области определяется электронодонорной способностью растворителя. В протонных растворителях интенсивность полосы Сор_e низкая, а значение коэффициента экстинкции ее первого спутника остается постоянным. В ходе сопоставления формы спектров авторами было предложено разделить спектры Хл в различных растворителях на 4 типа в соответствии с интенсивностью полосы Сор_e и структурой длинноволновых пиков, что позволило соотнести их с соответствующими комплексами хлорофилл-растворитель с одним или двумя аксиальными лигандами, имеющими или нет водородные связи с нуклеофильными центрами молекулы растворителя.

Эффективным способом определения координационного числа катиона магния и установления координационного равновесия между пента- и гексакоординированными формами в растворе Хл является разложение Q_x -полосы поглощения, чувствительной к числу экстралигандов, на гауссовы компоненты. Подобным методом в работе [87] была установлена зависимость координационного

равновесия в молекуле бактериохлорофилла и его производных от природы растворителя и присутствия экстралигандов. Так в присутствии электронодонорных молекул пиридина все производные бактериохлорофилла координировали по два аксиальных лиганда, в то время как в слабокоординирующихся растворителях (ацетон, ацетонитрил, диэтиловый эфир, ДМСО) равновесие смещалось в сторону монолигандной формы. При этом в растворителях с промежуточной координирующей способностью (спирты, ДМФА и ТГФ) отмечалось существенное различие в координационном состоянии молекул Хл (преобладание формы с КЧ = 6) и его безфитольных производных (преобладание монолигандной формы), подтверждающее роль фитольного остатка в конформационной регуляции свойств Хл (таблица 1.9).

Таблица 1.9. Соотношение пента- и гексакоординированных форм производных бактериохлорофилла в растворителях с различной донорной способностью [87].

Растворитель	[%]					
	BChl <i>a</i>		BChlide <i>a</i>		Met-BChl <i>a</i>	
	Hexa	Penta	Hexa	Penta	Hexa	Penta
Пирилин	84	17	84	16	83	17
ДМФА	16	63	16	84	25	75
ТГФ	58	38	58	42	55	45
1-Бутанол	54	32	54	46	–	–
1-Пропанол	46	34	46	54	51	49
2-Пропанол	11	77	11	89	21	79
Этанол	53	33	53	47	–	–
Ацетон	0	100	0	100	0	100
Диэтиловый эфир	0	98	0	100	0	100
Ацетонитрил	0	100	0	100	0	100
Метанол	60	16	60	40	85	15

В пигмент-белковых комплексах растительных фотосистем молекула Хл наиболее часто присутствует в димерной форме и взаимодействует с имидазольным кольцом остатка гистидина. На модельном амфифильном синтетическом пептиде, содержащем остатки гистидина, была подтверждена стабилизация димерной формы хлорофилла в водном растворе за счет образования пигмент-белкового комплекса с максимумом поглощения при 685 нм. В отсутствие гистидиновых остатков в составе искусственного пептида Хл образует макромолекулярные пигмент-белковые агрегаты исключительно за счет гидрофобных взаимодействий [94]. Таким образом, формирование димеров

хлорофилла в антенне и реакционных центрах фотосистем определяется его взаимодействием с *N*-донорными лигандами, поэтому при биомиметическом моделировании фотосинтетических структур на основе молекул Хл целесообразно сопоставить эффекты его взаимодействия с различными азотсодержащими основаниями и нуклеофилами.

Методом ЯМР в работе [95] было установлено, что взаимодействие хлорофилла с имидазольным кольцом происходит путем координации депротонированной формы имидазола центральным ионом магния. При этом образующийся комплекс в неполярной среде заряжен отрицательно и содержит в своем составе два аксиальных лиганда.

Способность атома магния в составе молекулы Хл к экстраординации во многом определяется вкладом лондоновских взаимодействий. Модельные расчеты методами DFT (теории функционала плотности) и *ab initio* показали, что значение координационного числа атома магния в молекуле Хл в различных электронодонорных растворителях определяется значением дисперсионной составляющей полной энергии взаимодействия (рисунок 1.30). Так координация двух молекул пиридина благодаря высокому значению дисперсионной составляющей энергии взаимодействия оказывается термодинамически более выгодной, в то время как координация двух молекул воды маловероятна. В диэтиловом эфире и ацетоне, *n*-гексане и CCl₄, а также в составе пигмент-белковых комплексов фотосинтетического аппарата растений, атом магния в молекуле хлорофилла пентакоординирован. Однако в пиридине, диоксане и тетрагидрофуране центральный атом магния в молекуле Хл имеет по два аксиальных лиганда. Свободная энергия координации молекулой Хл молекулы пиридина в ацетонитриле составляет величину порядка – 0.9 ккал/моль.

При этом оба растворителя обладают близкой полярностью (дипольные моменты составляют 2.21 Д для пиридина и 1.85 Д для воды в газовой фазе), в связи с чем различие в энергии электростатического взаимодействия с молекулой хлорофилла между ними весьма незначительно [96].

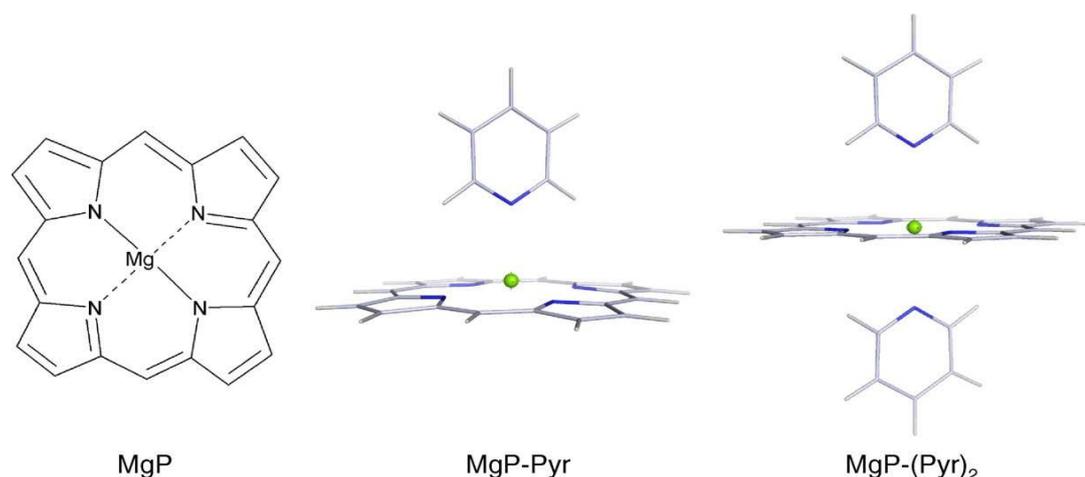


Рисунок 1.30. Моделирование аксиальной координации молекул пиридина молекулой Mg-порфирина [96].

Также аксиальная экстраординация нуклеофильных лигандов атомом магния играет существенную роль в процессе агрегации молекул Хл в водных средах, происходящем чаще всего за счет связывания отдельных мономеров мостиковыми молекулами воды с образованием мостиковых димеров или более сложных ассоциатов.

1.5.4. Агрегация молекул хлорофилла в растворителях и супрамолекулярных комплексах.

В водных растворах, по данным расчетов методами молекулярной динамики [97], хлорофилл в основном присутствует в форме мостикового димера (рисунок 1.31) или пентамера с двумя аква-мостиками, связывающими макроциклы через атом магния.

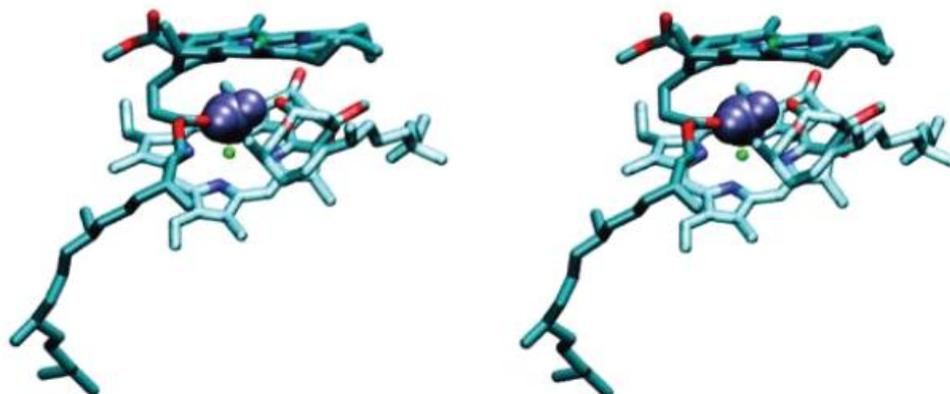


Рисунок 1.31. Предполагаемая структура димеров Хл в воде (по данным [97]).

В неполярных и некоординирующих растворителях, согласно данным квантово-химических расчетов тех же авторов [97], молекулы хлорофилла формируют димеры за счет координации карбонильных групп на периферии одного из макроциклов атомом магния другой молекулы хлорофилла, стабилизированные стэкинговыми взаимодействиями между ароматическими системами (рисунок 1.32).

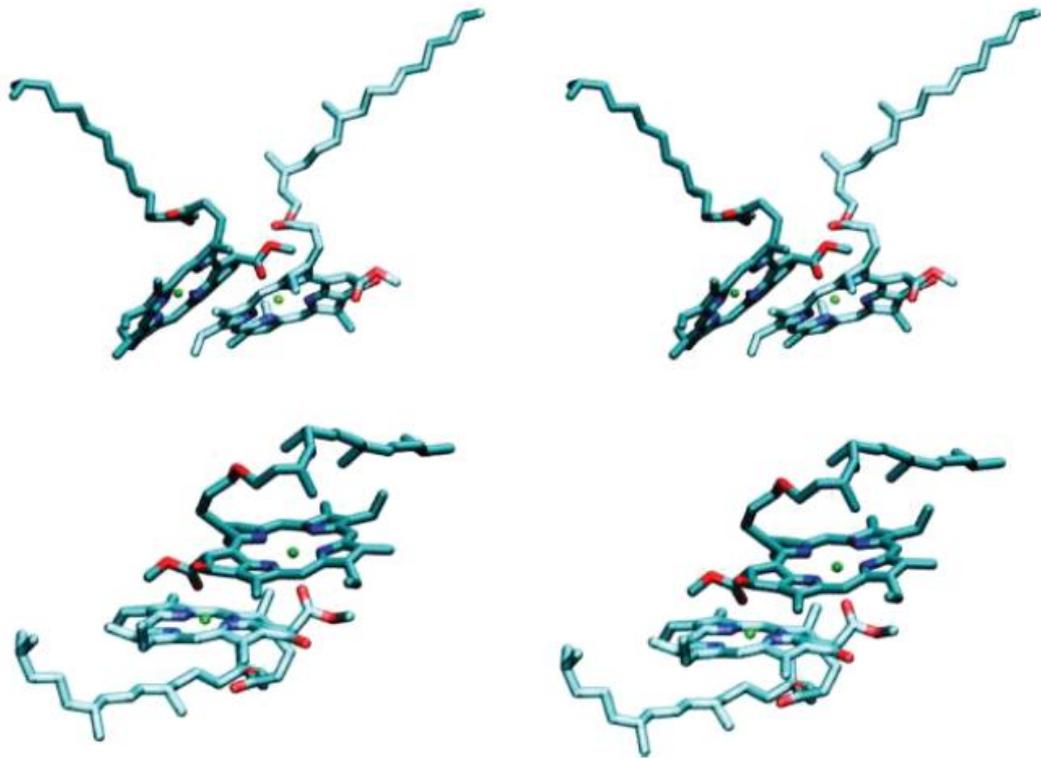


Рисунок 1.32. Вероятная структура димеров Хл в бензоле (из работы [97]).

Гидрофобный фитольный остаток в молекуле Хл также во многом определяет его способность к агрегации в полярных некоординирующих растворителях и гидрообному взаимодействию с липофильными субстратами. В работе [98] подробно исследовалась зависимость степени агрегации Хл от природы растворителя, состава раствора и концентрации пигмента в нем для случаев с преобладанием мономерной формы Хл, его полимерных агрегатов и иммобилизованной формы пигмента в растворе. В водной фазе агрегация молекул Хл протекает преимущественно за счет гидрофобного взаимодействия с образованием сферически симметричных агрегатов, содержащих макроциклические системы по периферии, а фитольные остатки преимущественно

в центре «глобулы». Данные структуры при достаточной концентрации хлорофилла формируют коллоидные растворы.

В смешанных водно-органических средах способность молекул Хл к агрегации определяется в основном тенденцией к образованию водородных связей и диполь-дипольными взаимодействиями [99]. В целом, мономерная форма Хл наблюдается довольно редко в основном в инертных растворителях типа изооктана [100], а также в мицеллярных растворах ряда сурфактантов и растворах полиэлектролитов.

В водных растворах процесс агрегации молекул Хл протекает преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий. В водно-органических растворителях с преобладающей долей водной фазы со временем происходит агрегация молекул Хл в структуры, поглощающие в районе 710-714 нм. Данный процесс обладает продолжительной индукционной фазой, в ходе которой происходит формирование «критических» центров агрегации, а впоследствии носит автокаталитический характер.

По данным спектроскопии резонансного рассеяния у крупных агрегатов Хл наблюдается сильное экситон-экситонное взаимодействие между хромофорами, а спектры кругового дихроизма демонстрируют наличие консервативной двойной полосы, свидетельствующей о связи между дипольными переходами различных молекул в составе агрегата [101].

В работе [102] было показано, что мицеллярные растворы ионных детергентов способствуют агрегации Хл, а для неионогенных ПАВ в зависимости от концентрации варьируется содержание мономерной и олигомерной форм пигмента. Пигмент также влияет на фазовую организацию молекул ПАВ при концентрации сурфактанта выше 30%.

С ростом концентрации детергента увеличивается степень агрегации молекул хлорофилла, что подтверждается появлением нового пика в области 742-744 нм. При этом наличие заряда в гидрофильной части молекулы ПАВ способствует процессу агрегации Хл [86].

Функциональные группы в молекуле Хл существенно влияют на его молекулярную организацию в микрогетерогенных средах. Так в работе [103] была установлена структура молекулярного агрегата с максимумом поглощения при

642 нм, образующегося при взаимодействии молекул катионного ПАВ (в предмицеллярной области) с кетозэфирной группой молекулы хлорофилла. Органогели на основе лецитина способствуют иммобилизации хлорофилла в форме дигидратированных димеров и более сложных агрегатов на границе водной и органической фаз [104].

По данным [105] Хл в водном растворе с добавлением 2-6% ацетона находится в форме моно- и дигидратированного агрегата, причем доля последнего повышается в присутствии макромолекул (БСА, лизоцим). Соотношение моно- и дигидратированной форм агрегированных молекул хлорофилла существенно зависит от присутствия в растворе неионогенного детергента ТХ-100. При концентрации ПАВ ниже ККМ дигидратированные формы переходят в моногидратированные как в водно-ацетоновом растворе, так и в присутствии лизоцима и альбумина. В присутствии поливинилового спирта (ПВА) дигидратированные формы устойчивы к добавлению тритона Х-100. При концентрации ТХ-100 выше ККМ содержание дигидратированных форм со временем увеличивается. При этом водно-ацетоновые растворы Хл как в присутствии макромолекул, так и без них, характеризуются слабой флуоресценцией и отсутствием триплет-триплетного поглощения за счет чрезвычайно малого времени жизни триплетных состояний агрегированного хлорофилла ($\tau_T < 10$ нс) и малой величины квантового выхода интеркомбинационной конверсии ($\tau_T < 5 \cdot 10^{-3}$). Однако при содержании в растворе сурфактанта, превышающем ККМ, ($[ТХ-100] > 0.26$ мМ) происходит солубилизация мономерной формы Хл в мицеллах ПАВ, сопровождающаяся усилением флуоресценции и появлением полос Т-Т-поглощения в спектре.

Иммобилизованные системы на основе молекул Хл в роли фотосенсибилизатора потенциально имеют широкое применение в медицине и технике, в качестве компонентов фотовольтаических систем и солнечных батарей, а также для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [106, 107].

В составе фотосинтетического аппарата молекулы Хл выполняют различные функции, начиная с улавливания световой энергии светособирающей антенной и заканчивая разделением и переносом зарядов в составе реакционного центра. Бифункциональность молекул Хл обеспечивается за счет перестройки их внутри- и

межмолекулярных взаимодействий с макромолекулярным окружением: аминокислотными остатками белков и молекулами каротиноидов пигмент-белковых комплексов, а также с липидными компонентами фотосинтетических мембран хлоросом. Поэтому исследование влияния среды на молекулярную организацию, фотофизическую активность и фотохимические свойства хлорофилла имеет принципиальное значение при моделировании фотосинтетических процессов *in vitro*. При этом именно микрогетерогенные системы, в частности, супрамолекулярные структуры, полученные путем самосборки, являются наиболее адекватными моделями компонентов фотосинтетического аппарата. Создание подобных биомиметических моделей может быть перспективно при разработке искусственных фотовольтаических устройств для улавливания и преобразования солнечной энергии [108].

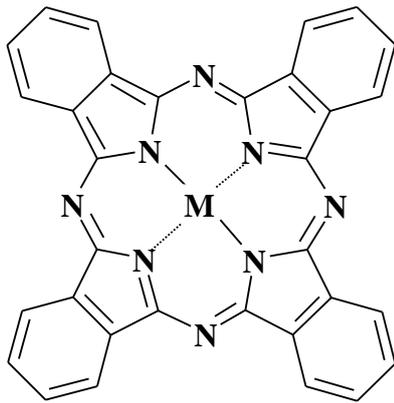
* * *

Рассмотрение работ в области изучения состояния молекул тетрапирролов и их фотофизических свойств в различных средах указывает на детальную проработку вопроса о влиянии природы отдельных растворителей и водно-органических смесей на структуру, степень агрегации и число аксиальных лигандов, а также о корреляции между отдельными параметрами среды (полярность, поляризуемость и нуклеофильность растворителя) и спектральными характеристиками молекул. Однако обзор литературы выявляет противоречивость и недостаток данных о механизмах межмолекулярного взаимодействия в ходе агрегации ТП, специфической сольватации и экстраординации аксиальных лигандов, а также о механизмах регуляции фотохимических параметров пигмента за счет этих процессов. Также отмечается недостаток данных об изменении фотофизических свойств хлорофилла в сериях растворителей близкой природы, в частности, гомологических рядах, способных выявить взаимосвязь между структурой молекул растворителя и механизмом сольватации. Помимо этого, очевидна необходимость сопоставления спектральных данных о состоянии молекул ТП в присутствии макромолекул полиэлектролитов и супрамолекулярных ассоциатов одновременно с присутствием потенциальных лигандов и донорных молекул, способных координироваться центральным ионом металла.

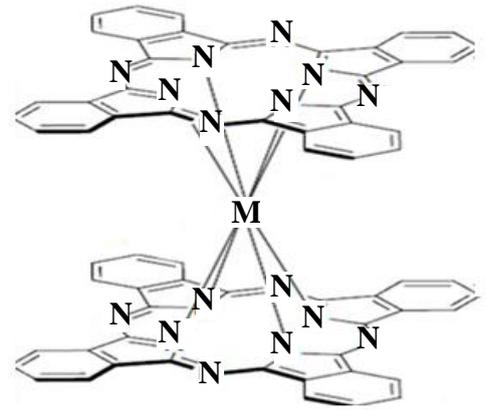
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

В работе использованы тетрапиррольные соединения, относящиеся к фталоцианинам (Фц), тетрафенилпорфиринам (ТФП) и его замещенным производным, протопорфиру IX (ПП), хлорину e_6 (Хеб) и производным хлорофилла (Хл), а также их металлокомплексам (рисунки 2.1-2.3).

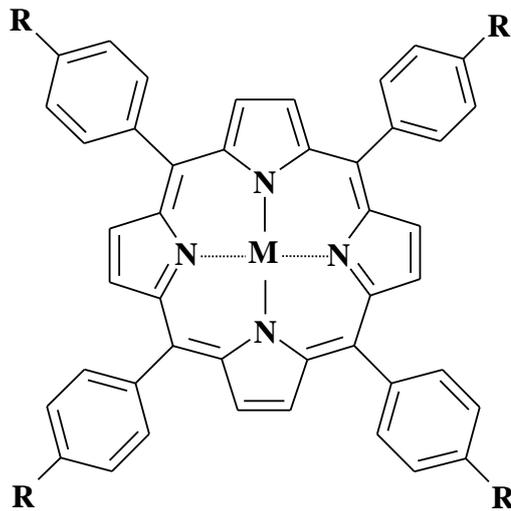


МФц: M = 2H, Mg, Zn, AlCl, GaCl, InCl, SiCl₂, SnCl₂, ZrL₂, V=O, Fe, Mn



МФц₂: M = Ho, Er, Yb, Lu

Рисунок 2.1. Структурные формулы фталоцианина и его металлокомплексов.

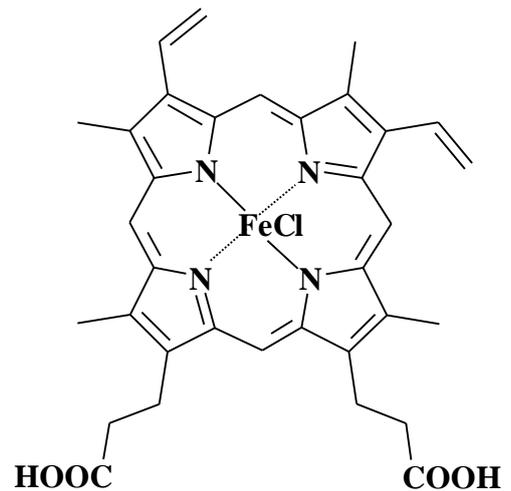


ТФП: M = 2H, Zn, Mg, Cd, Cu, FeCl, MnCl, CrCl, SnCl₂, YbL', R = H

ТГФП: M = 2H, R = OH

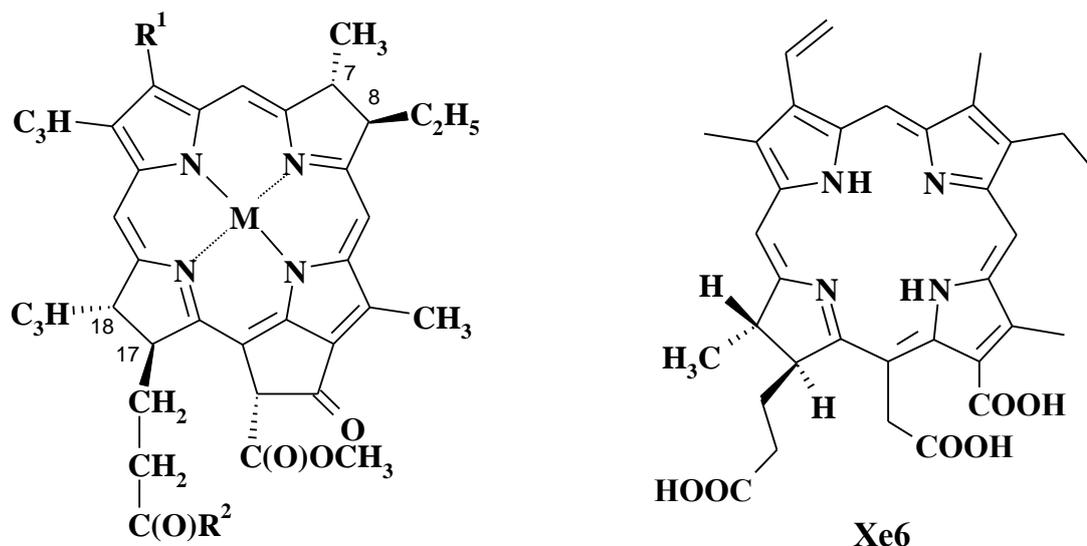
ТКФП: M = 2H, R = COOH

ТСФП: M = 2H, Zn, Co, Ni, R = SO₃H



FeClПП

Рисунок 2.2. Структурные формулы производных тетрафенилпорфирина и комплекса железа(III) с протопорфирином IX.



Хл: $M = \text{Mg}$, $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$,
 $R^2 = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 двойная связь $\text{C}_7\text{-C}_8$;
БХл: ; $M = \text{Mg}$, $R^1 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,
 $R^2 = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)]_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
Хд: то же, что и Хл, но $R^2 = \text{OH}$
ПХл: то же, что и Хл, но двойная связь $\text{C}_{17}\text{-C}_{18}$;
Фф: то же, что и Хл, но $M = 2\text{H}$

Рисунок 2.3. Структурные формулы хлорофилов.

Фталоцианины ZnФц и AlClФц были приобретены в фирме «Acros Organics» (США), металлокомплексы МФц ($M = 2\text{H}$, Mg , GaCl , InCl , SiCl_2 , SnCl_2 , ZrL_2 ($L = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$), $\text{V}=\text{O}$, Fe , Mn) и Фотосенс® предоставлены проф. Е.А. Лукьянцом (НИОПИК, Москва), двухпалубные фталоцианинаты лантанидов МФц_2 ($M = \text{Ho}$, Er , Yb , Lu) предоставлены чл.-корр. РАН Ю.Г. Горбуновой (ИОНХ РАН, Москва).

Производные ТФП и их металлокомплексы были синтезированы на кафедре ХТБАС им. Н.А. Преображенского (МТУ (МИТХТ), Москва), кроме CuТФП и ZnТФП , приобретенных в «Acros Organics». Комплекс FeСлП (гемин) был приобретен в компании «Реанал» (Россия).

Хлорофилл *a* (Хл) выделяли из листьев крапивы, высушенной на воздухе. Для этого 23 г крапивной муки, прогретой в течение 2 ч при 50°C , заливали 500 мл 80%-го водного раствора ацетона и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Экстракт отфильтровывали. В полученный экстракт пигментов добавляли 50 мл охлажденного диоксана. Смесь охлаждали на льду и по каплям добавляли 70 мл

охлажденной воды, после чего оставляли в холодильнике на 2 сут при 4 °С. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом на водоструйном насосе. По ТСХ полученный осадок представляет смесь хлорофиллов *a* и *b*, феофитина *a* (Фф) и каротиноидов. В системе растворителей эфир – гексан (1:3) хлорофилл имеет отношение фронтов R_f 0.2, каротиноиды – R_f 0.8. Смесь пигментов смывали с фильтра смесью эфир – гексан (3:7) под вакуумом. Получившийся раствор наносили по каплям на хроматографическую колонку с сахарозой (пудрой), предварительно прогретой при 100 °С в течение 4 ч. Элюировали смесью эфир – гексан (3:7) до разделения и заметного распределения пигментов по колонке. Слои сахарозы, содержащие Хл, хлорофилла *b* (Хл *b*) и протохлорофилла *a* (ПХл), механически извлекали из колонки, подсушивали на воздухе и подвергали экстракции эфиром. Растворы хлорофиллов и ПХл упаривали в темноте при комнатной температуре на роторном вакуумном испарителе. Также Фф получали мягким кислотным гидролизом Хл в этаноле добавкой растворов HCl с последующей экстракцией эфиром.

Выделение и очистку протохлорофилла (ПХл) проводили по методике, описанной выше для Хл, из 10-дневных проростков кукурузы, выросших в темноте. Предварительно 5 г зеленых листьев выдерживали 2 мин над горячим паром, помещали в ступку с небольшим количеством 0.1 н. NH₄OH и растирали с песком и 80%-м ацетоном. Бактериохлорофилл *a* (БХл) был выделен из биомассы фототрофных бактерий в МГУ (МИТХТ).

Чистоту тетрапирролов контролировали методами ТСХ, спектрофотометрии и MALDI-масс-спектрометрии, сопоставляя характеристики с литературными данными [66, 74, 109]. Фталоцианины дополнительно очищали методом двукратной сублимации.

Для создания многокомпонентных систем на основе тетрапирролов использовали в виде водных растворов или суспензий поливиниловый спирт (ПВА), хитозан, сополимер молочной и гликолевой кислот 50:50 (ПМГК), поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) с м.в. 26500 г/моль и поперечно-сшитый ПВП («Sigma», США), полиэтиленгликоль (ПЭГ) с м.в. 10000 г/моль («Merck», Германия), бычий сывороточный альбумин (БСА), пероксидаза хрена (ПХ) фирмы «Serva» (США), микронный силикагель L 35/70 (поры 60 Å) фирмы «Chemapol» и мицеллярные

системы, образованные поверхностно-активными веществами *n*-додецилсульфатом натрия (ДСН) фирмы «Scharlau» (Германия), бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ), полиоксиэтилен-9-(*трет*-октил)фенолом или Тритоном X-100 (ТХ-100) фирмы «Lab-Scan» (Польша), хлоридом (ЦТАХ) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) компании «BioChemica&AppliChem» (Германия). Для получения пленок использовали полиметилметакрилат с м.в. $1.6 \cdot 10^5$ (ПММА), *n*-ксилилен и металлический титан отечественного производства. Хлорид полидиметилдиаллиламмония (ПДДА) предоставлен проф. Б.И. Шапиро (МГУ (МИТХТ), Москва). Наноразмерный (60 нм) кремнезем ($n\text{SiO}_2$) в виде готовой 1%-ной (масс.) водной суспензии предоставлены И.Б. Мешковым и акад. А.М. Музафаровым (ИСПМ РАН, Москва). Модифицированный монтмориллонит (МКПМ), представляющий собой продукт модификации монтмориллонита катионным ПАВ формулы $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$, где R – алкильный радикал C_{18} (~65%), C_{16} (~30%) или C_{14} (~5%), с межплоскостным расстоянием 1.9 нм, был приобретен в фирме «Southern Clay Products, Inc.» (США).

В экспериментах использовали органические растворители в ампулах 5 мл для хроматографии («Реахим», Россия): циклогексан, гептан, октан, изооктан, декан, ундекан, тридекан, тетрадекан, хлорбензол, *o*-ксилол, кумол, псевдокумол, метанол, этанол, бутанол-1, бутанол-2, дипропиловый эфир, дибутиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты, пропиловый эфир уксусной кислоты либо растворители в стандартной фасовке: ацетон ос.ч., *n*-гексан х.ч., 1,4-диоксан ч.д.а., изоамиловый спирт ч.д.а., изобутиловый спирт ч.д.а., изопропиловый спирт ос.ч., метилен хлористый х.ч. («Химмед», Россия), ацетилацетон («Acros Organics»), бензол х.ч., диметилформамид х.ч., толуол ч.д.а., хлороформ ч. («Лабтех», Россия), диметилсульфоксид «extra pure», пиридин «synthesis grade» («Scharlau»), четыреххлористый углерод х.ч. («Экос», Россия), диэтиловый эфир ч.д.а. («Медхимпром», Россия).

В отдельных опытах применяли имидазол («Химмед», Россия), изомеры дипиридилов, D,L-гистидин, 1,2-дигидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензол, спермин («Sigma», США), никотинамидадениндинуклеотидфосфат («Реанал», Россия), 2-метил-1,4-нафтохинон («Acros Organics»), триэтиламин, морфолин, антрацен, дифенилантрацен, пероксид водорода, глицерин, гексаметафосфат натрия,

гидрофосфат натрия, бикарбонат натрия, гидрат гидразина, кислоты и щелочи («Реахим»).

2.2. Приготовление образцов

Водные растворы поверхностно-активных веществ, макромолекул и комплексообразователей (разделы 3.2, 4.1) готовили путем растворения навески рассчитанной массы в 10 мл дистиллированной воды (в отдельных сравнительных экспериментах – в органическом растворителе). Концентрации ПАВ соответствовали значениям ККМ и составляли $8.2 \cdot 10^{-3}$ М для ДСН, $2.5 \cdot 10^{-4}$ М для ТХ-100 и $1.2 \cdot 10^{-3}$ М для ЦТАХ (ЦТАБ). Массовая концентрация белков составляла 0.5% (масс.), полиэлектролитов – 1-2%. Воду очищали путем бидистилляции.

Базовые растворы фталоцианинов (раздел 3.2), готовили путем растворения их сухих навесок в 20 мл предварительно перегнанного ДМФА. Полученную концентрацию уточняли по электронным спектрам поглощения ($\varepsilon_Q = 2 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), применяя разбавление. Растворы хранили в темноте при $+4 \text{ }^\circ\text{C}$. Для спектральных измерений к 2 мл водной системы добавляли 0.02 мл базового раствора.

Для получения тонкопленочных нанокомпозитов (раздел 3.2.1) в качестве подложек использовали лавсановую пленку толщиной 20 мкм, алюминиевую фольгу (100 мкм), пластинки из полированного кварцевого стекла (1.5 мм) и монокристаллического кремния (0.5 мм). Синтез тонких пленок проводили методом вакуумной конденсации одного или нескольких компонентов на поверхности подложек, охлаждаемых до температуры жидкого азота [110]. Тонкопленочное напыление из частиц TiO_2 проводили путем испарения металлического титана при температуре 1700-1900 К с последующим окислением кислородом воздуха при комнатной температуре, происходящим в течение нескольких секунд после напуска воздуха.

Тонкие пленки нанокомпозитов на основе матрицы из поли-*n*-ксилилена (ППК), $\text{H}_2\text{Fц}$ и наночастиц оксида титана готовили по методу совместного вакуумного испарения и конденсации *n*-ксилилена, фталоцианина и паров титана. В ходе конденсации образуется метастабильный конденсат из бирадикалов мономера и молекул совместно испаряемых компонентов. Полимеризация матрицы происходит в процессе разогрева конденсата до комнатной температуры. Этот

экзотермический процесс протекает в течение нескольких секунд при достижении температуры 170-180 К. В результате, после контакта с кислородом воздуха формируется полимерная матрица, содержащая наночастицы $\text{H}_2\text{Фц}$ и оксида титана.

Иммобилизацию $\text{AlCl}_3\text{Фц}$ на микронном силикагеле осуществляли в процессе равновесной адсорбции при добавлении к 2 г силикагеля 10 мл раствора $\text{AlCl}_3\text{Фц}$ с концентрацией от 0.05 до $1 \cdot 10^{-3}$ М в среде ДМФА. Суспензию перемешивали в течение 24 ч при температуре 24 ± 2 °С. Величину адсорбции определяли по убыли концентрации $\text{AlCl}_3\text{Фц}$ в растворе по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot 100\%}{C_0}$$

где C_0 - исходная концентрация, г/л; $C_{\text{ост}}$ - остаточная концентрация, г/л.

В эксперименте по фоторазделению зарядов в системах хлорофилл-акцептор (раздел 4.3) использовали растворы Хл и 2-метил-1,4-нафтохинон (МНХ) ($[\text{Хл}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{МНХ}] = 6.7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ М) в этаноле, а также Хл и никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ) ($[\text{Хл}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{НАДФ}] = 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$ М) в водно-этанольной смеси 1 : 1. В ряде случаев был использован Хл в аналогичных условиях.

Приготовление растворов Хл в различных растворителях и многокомпонентных системах (раздел 4.1) осуществляли путем добавления 0.02 мл базового раствора Хл в ацетоне или ДМФА к 2 мл среды. При этом концентрация Хл в кювете в различных экспериментах находилась в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ М.

Иммобилизацию Хл на силикагеле (раздел 5.2, 6.1) осуществляли, добавляя к 1 г силикагеля 5 мл Хл в эфире с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М. Суспензию оставляли при покачивании в темноте при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Окрашенный силикагель многократно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Хранили в темноте при +4 °С. Полученные таким образом образцы содержали 0.5 мкмоль Хл на 1 г силикагеля.

На МКПМ (раздел 5.4) фталоцианины наносили, медленно прибавляя раствор в ДМФА известной концентрации при постоянном перемешивании к дисперсии МКПМ в небольшом количестве ДМФА. Количество фталоцианина,

остающееся в растворе после отделения МКПМ, определяли спектрофотометрически. Пленки из нестабилизированного промышленного ПММА толщиной 300-400 мкм получали путем медленного испарения растворителя из дисперсии МКПМ с нанесенным фталоцианином в растворе ПММА в смеси хлористый метилен - бензол (1:3). Для более равномерного распределения AlClФц или ZnФц дисперсию предварительно обрабатывали с помощью ультразвукового диспергатора в течение 30 с.

В экспериментах по связыванию ПВП с пероксидом водорода (раздел 6.2) образцам поперечно-сшитого ПВП массой 0.2 г добавляли 1 мл 4-40% (масс.) водного раствора H_2O_2 или 1 мл воды и оставляли на воздухе в течение 20 сут при температуре 22-24 °С.

Для определения фотокаталитической активности FeПП (раздел 6.4) в 50 мл раствора Fe-ПП известной концентрации в 0.1 н. NaOH при перемешивании вносили компонент, влияние которого было необходимо изучить, и затем добавляли H_2O_2 до концентрации 0.08 М.

Для формирования пленок двухпалубных фталоцианинов (раздел 7.1) использовали кварцевые пластины размером 30×10 мм² и толщиной 1 мм. Непосредственно перед проведением эксперимента пластины последовательно отмывали ацетоном, хлороформом и дистиллированной водой. Растворы ПВП и ПВА, содержащие LnФц₂, наносили по каплям на поверхность подложки и оставляли до полного высыхания при 20 °С. Для окисления и восстановления LnФц₂ использовали 1% (об.) HNO_3 и $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ соответственно. Записанные для таких систем спектры использовали для определения относительного содержания редокс-форм LnФц₂ при их совместном нахождении.

Для приготовления систем на основе FeФц и MnФц (раздел 7.2) предварительно получали базовый раствор металлокомплекса путем растворения сухой навески в концентрированной серной кислоте. Далее 1% (об.) раствора вносили в ДМФА до концентрации фталоцианина $6 \cdot 10^{-3}$ М. Концентрацию контролировали по электронным спектрам. Отдельно готовили растворы ПВП и ПЭГ в бидистиллированной воде. Растворы ПВП и ПЭГ в бидистиллированной воде с содержанием 2% (масс.) и фталоцианинов смешивали в отношении 100:1 до концентрации $6 \cdot 10^{-5}$ М.

2.3. Методы исследования

Чистоту и индивидуальность металлокомплексов фталоцианинов подтверждали методом **MALDI-масс-спектрометрии** на приборе Thermo DSQ II (США), а также методом ТСХ и по электронным спектрам. Регистрацию **электронных спектров** проводили на спектрофотометрах DR/4000V (НАСН- 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 шириной 0.1 и 1.0 см. Базовую линию снимали перед каждым измерением по чистому растворителю или соответствующей водной системе.

Расчет спектральных параметров производили в соответствии с формулами, приведенными ниже [111].

1) Волновое число максимума поглощения $\tilde{\nu}_{\max}$, см^{-1}

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{10^7}{\lambda_{\max}}$$

где λ_{\max} – длина волны максимума поглощения, нм.

2) Полуширина максимума поглощения $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, см^{-1}

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = \frac{10^7}{\lambda_{\max 1}} - \frac{10^7}{\lambda_{\max 2}}$$

где $\lambda_{\max 1}$ – большее значение длины волны на полувысоте максимума, $\lambda_{\max 2}$ – меньшее значение длины волны на полувысоте максимума поглощения, нм.

3) Молярный коэффициент экстинкции ε_{\max} ($\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$) рассчитывался по закону Бугера-Ламберта-Бера для растворов с концентрацией менее 10^{-5} М

$$\varepsilon_{\max} = \frac{D}{lc}$$

где D – оптическая плотность в максимуме поглощения; l – длина оптического пути (ширина кюветы), см, c – концентрация поглощающего свет тетрапиррола в кювете, М.

4) Сила осциллятора для спектрального перехода f (безразмерная величина, пропорциональная вероятности данного электронного перехода)

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$$

где ε_{\max} – молярный коэффициент экстинкции в максимуме поглощения, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ – полуширина полосы поглощения, см^{-1} .

5) Излучательное время жизни первого возбужденного S_1 состояния, с

$$\tau_0 = \frac{3,5 \cdot 10^8 g}{\Delta \tilde{\nu}_{1/2} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \tilde{\nu}_{\max}^2}$$

ε_{\max} – молярный коэффициент экстинкции в максимуме поглощения,

$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ – полуширина максимума поглощения, см^{-1} ,

$\tilde{\nu}_{\max}$ – волновое число в максимуме поглощения, см^{-1} ,

g – мультиплетность (степень вырождения) данного электронного состояния ($g = 1$ для $S_0 \rightarrow S_1$ переходов и $g = 3$ для $S_0 \rightarrow T_1$ переходов).

Характеристические функции растворителей рассчитывали в соответствии с формулами:

1) Функция Кирквуда (полярность растворителя) Y , (безразмерная величина)

$$Y = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1},$$

где ε - диэлектрическая проницаемость растворителя (рассчитана для 293 К).

2) Поляризуемость растворителя P , (безразмерная величина)

$$P = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

где n – показатель преломления растворителя (рассчитан для 298 К) [30, 31].

Математическую обработку полученных данных и построение спектральных кривых и корреляционных зависимостей осуществлялись в программах Origin 6.1 и SigmaPlot 8.0.

Спектры флуоресценции регистрировали либо на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5000, либо с использованием установки «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс» в стандартных кварцевых кюветах К10.

Спектры диффузного отражения образцов иммобилизованного фталоцианина регистрировали на спектрометре UPRTek MK350 (Тайвань). Измерения проводили на матовой черной подложке при облучении участка 1 см^2 с равномерно распределенным образцом силикагеля с АІСІФц.

Содержание неорганических компонентов в тонкопленочных наноконкомпозитах определяли по методике [110]. Топографию и локальные электрические характеристики изучали методом **атомно-силовой микроскопии** с помощью микроскопа (АСМ) SOLVER P47 («НТ-МДТ», Москва). Исследование проводили в

различных режимах АСМ: в контактном режиме (топография), прерывисто-контактном режиме (топография), а также методом сканирующей микроскопии Кельвина (исследование распределения потенциала поверхности). Для исследования распределения потенциала поверхности использовались кантилеверы марки NSC11 (балки А, В) с проводящим покрытием Pt/Ti. Радиус закругления острий с проводящим покрытием больше, чем у обычных кремниевых кантилеверов, и составляет ~40 нм. Все измерения проводили на воздухе в условиях чистого помещения TRACKPORE ROOM 02 (ИЦПЯФ Минатома). Точность поддержания параметров воздушной среды составляла ± 0.05 °С для температуры и $\pm 1\%$ для влажности.

Метод **сканирующей микроскопии Кельвина** был реализован на основе двухпроходной методики. На первом проходе происходит измерение рельефа поверхности в прерывисто-контактном режиме АСМ. На втором проходе острие кантилевера отводится на некоторое расстояние от поверхности, сканер перемещает образец (острие зонда), воспроизводя полученный в прерывисто-контактном режиме рельеф поверхности, так что расстояние между острием и поверхностью в каждой точке остается постоянным. Во время второго прохода к кантилеверу прикладывается напряжение смещения, состоящее из постоянной и переменной составляющей. Система обратной связи варьирует постоянную составляющую до тех пор, пока она не сравняется с потенциалом поверхности. Таким образом, при исследовании многокомпонентных объектов этот метод позволяет получить информацию о распределении различных фаз. Для определения толщины пленок (δ) измерялся рельеф образца, включающий участок подложки, закрытой маской при напылении, и самой пленки. Разница в высоте на границе принималась за толщину пленки.

Для записи электронных спектров ($\lambda = 220-800$ нм, температура 22 °С) кварцевую пластину с осажденной пленкой нанокompозита располагали в кюветном отделении перпендикулярно направлению сканирующего светового потока. Для тонких пленок с известной толщиной спектры нормировали в координатах $D/\delta - \lambda$ (где D – величина оптической плотности, величину δ выражали в сантиметрах).

Спектры кругового дихроизма (КД) 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 светорассеяния (ДСР)** на спектрометре Photocor Complex (Россия) с лазерным источником мощностью 15 мВт и длиной волны 632.8 нм.

Спектры ЭПР нанокompозитов, осажденных на лавсановую пленку, регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона “Varian-E3” (высокочастотная модуляция 100 кГц) в тонкостенных ампулах из кварцевого стекла диаметром 4 мм при температуре 77 К. Для точной градуировки шкалы g -фактора использовали эталоны: разбавленный твердый раствор ионов Mn^{2+} в матрице MgO (по данным ВНИИФТРИ, эффективные величины g -фактора третьей и четвертой компонент и расщепление между ними равны соответственно $g_3 = 2.0328 \pm 0.0001$ и $g_4 = 1.9812 \pm 0.0001$, $\Delta H_{3,4} = 86.76 \pm 0.05$ Гс) и раствор нитрата меди(II) (10^{-3} М) в 50%-ной смеси $CD_3OD + D_2O$ ($g_{||} = 2.424 \pm 0.005$, $g_{\perp} = 2.092 \pm 0.005$, $A_{||} = 117 \pm 3$ Гс). Параметры спин-гамильтониана определяли в соответствии с рекомендациями [112]. Количество парамагнитных центров в исследуемых образцах определяли относительным способом, используя в качестве стандарта монокристалл $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Контроль за постоянством условий записи в резонаторе ЭПР-спектрометра осуществляли путем одновременной записи со спектром исследуемого образца определенной компоненты спектра внутреннего стандарта – монокристалла рубина (Al_2O_3 , содержащий Cr^{3+}). Относительная точность определения концентрации парамагнитных ионов составляла $\pm 10\%$.

Квантово-химические расчеты комплексов хлорофилла и хлорофиллида, их димеров и тримеров с водой и пероксидом водорода, а также граничных молекулярных орбиталей фталоцианинов были выполнены в программе Gaussian 03 [113] в базисе 6-31 G** методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE1PBE. Расчеты возбужденных состояний Хл, его комплексов с кислородом проводили с помощью программы GAMESS (США) [114]. Детали расчетов представлены в разделе 5.1.

Кинетику образования и гибели возбужденных состояний регистрировали на установке наносекундного лазерного фотолиза [115-117]. 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. Накопление и усреднение кинетических кривых (по ≥ 16 лазерным импульсам) осуществляли с помощью быстродействующего аналогоцифрового преобразователя UF258 (Швеция), соединенного с персональным компьютером на основе процессора Pentium 4. Каждая исходная кинетическая кривая содержала 12-14 бит точек, расстояние между точками составляло от 4 до 400 нс. Приведенные в работе данные представляют средние величины, полученные в результате обработки не менее 10 кинетических кривых для указанных условий. Растворенный кислород удаляли вакуумированием. Все измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 8 мм при 20 °С. Электронные спектры измеряли на спектрофотометре UV-3101PC («Shimadzu»).

Полимерные пленки двухпалубных фталоцианинов анализировали **оптической микроскопией** под бинокулярным микроскопом BS-702B при увеличении 20 и 200 мкм.

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

Опыты по **генерации H_2O_2** проводили в стеклянном реакторе, позволяющем осуществлять одновременно облучение и перемешивание. В реакционный сосуд помещали 10 мл водного раствора с определенным значением pH (создаваемым NaOH или HCl), содержащего необходимый реагент, влияние которого изучалось. Добавляли 200 мг силикагеля с адсорбированным Хл. Содержание Хл при этом составляло $1 \cdot 10^{-7}$ моль на 10 мл раствора. Полученную суспензию перемешивали в течение 5 мин в темноте, после чего, продолжая перемешивание, включали продув воздухом и освещение. Этот момент принимали за начало кинетического эксперимента. Источником видимого света служила галогенная лампа (150 Вт) в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с $\lambda_{ph} < 630$ нм. Мощность светового потока составляла 10 мВт/см^2 . В

ряде экспериментов в суспензию добавляли триэтиламин (ТЭА), морфолин (Морф) и гистидин (Гис) в концентрациях 0.1 М. Все опыты проводили при 20 °С.

Концентрацию H_2O_2 в диапазоне 10^{-6} - 10^{-4} М определяли с помощью иодометрического титрования. С этой целью через фиксированный промежуток времени из реакционного раствора отбирали пробу объемом 1 мл, добавляли к ней 1 мл H_2SO_4 (0.2 М) вытесняли растворенный кислород углекислым газом, после чего смешивали с 2 мл обескислороженного 5%-го водного раствора иодида калия. Выделение иода, образующего с избытком иодида комплексный анион I_3^- , регистрировали методом спектрофотометрии ($\lambda_{\text{max}} = 351$ нм, $\varepsilon = 26400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [35]). Концентрацию H_2O_2 в диапазоне 10^{-3} - 10^{-1} М определяли методом перманганатометрии.

Для определения **генерации атомов водорода** проводили фотолиз растворов Хл ($8 \cdot 10^{-5}$ М) в водных средах с добавками этанола и NaH_2PO_4 (0.5 М), а также в некоторых случаях в присутствии KNO_3 (0.01 М) или 2-метил-1,4-нафтохинона (0.005 М) при 77 К светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda_{\text{ph}} > 320$ нм. Условия регистрации спектров ЭПР этих систем подробно даны в [118].

Эксперименты по фотоокислительной **генерации эндопероксида антрацена** (AnO_2) проводили в стандартных кварцевых кюветах (1 см) светом галогенной лампы (150 Вт) в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с $\lambda_{\text{ph}} < 630$ нм, в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Мощность светового потока составляла 10 мВт/см^2 . Фотолизу подвергали растворы антрацена ($8.9 \cdot 10^{-4}$ М) и Хл в CCl_4 , смеси $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), CHCl_3 , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:50), водно-мицеллярной системе ТХ-100 и не содержащие Ан суспензии силикагеля с нанесенными Хл или Фф ($1 \cdot 10^{-8}$ моль ТП на 1 мл раствора) в воде (или D_2O) и в водных растворах ТЭА, Морф и Гис в концентрациях 0.1 М. В некоторых из приведенных систем вместо Хл были использованы БХл, ПХл и MgФц (в том числе в ДМФА/ H_2O (1:50)). Количество тетрапирролов во всех случаях составляло $1 \cdot 10^{-5}$ М для растворов или $1 \cdot 10^{-8}$ моль на 1 мл суспензии. Значение рН (или рD) водной фазы поддерживали равным 12.4. За кинетикой окисления антрацена следили по убыли оптической плотности его растворов в полосах поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 360$ и 378 нм. Квантовые выходы (Ф) образования AnO_2 и H_2O_2 определяли как отношение числа их образовавшихся молекул к числу квантов света,

поглощенных ФС в начальный фиксированный промежуток времени [111]. Погрешность определения Φ составляла $\pm 10\%$.

Пленки или дисперсии, содержащие МКПМ с нанесенными фталоцианинами, облучали на воздухе при температуре 23 ± 2 °С светом с $\lambda = 365$, 638 нм или >570 нм, выделяемом из общего излучения ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 с помощью светофильтров БС6/УФС6, КС13/СЗС23 и ОС13, соответственно. Интенсивность падающего на образцы света измеряли термоэлементом АТ-50.

Биоцидную активность определяли методом диффузии в агар, содержащий тест-культуру, по определению диаметра зон задержки роста бактерий. В опытах с различным разведением препарата использовали тест-культуры *Staphylococcus aureus* Р209 (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* 1257 (кишечная палочка). Тест-культуры микроорганизмов выращивали на мясо-пептонном агаре при 37 °С в течение 24 ч, затем производили смыв физиологическим раствором и по бактериальному стандарту мутности устанавливали начальную концентрацию взвеси 10^9 м.к./мл. Готовили серийные разведения культур в стерильном физиологическом растворе, при этом конечная концентрация бактерий составляла 10^7 м.к./мл. Расплавленный и остуженный до 45 °С мясо-пептонный агар объемом 10 мл смешивали с 1 мл взвеси каждой культуры и помещали в чашки Петри. Затем в агаре специальным стерильным трафаретом делали лунки диаметром 3 мм и вносили растворы комплексов FeФц и MnФц с полимерами в различной степени разведения. Посевы инкубировали в течение 24 ч при температуре 37 °С и производили учет зон задержки роста тест-культур.

Фотохимическую активность супрамолекулярных комплексов фталоцианинов в **образовании синглетного кислорода** определяли по эффективности окисления 1,3-дифенилизобензофурана (ДФБФ) [119]. Эксперименты по фотоокислению ДФБФ проводили в стандартных кварцевых кюветах (1 см) светом галогенной лампы (150 Вт) в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с $\lambda_{ph} < 630$ нм. Мощность светового потока составляла $10 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Фотолизу подвергали растворы ДФБФ (30 мкМ) и супрамолекулярных комплексов фталоцианинов в смеси ДМФА-вода (1:1). Концентрация фталоцианина во всех случаях составляла

15 мкМ. Обесцвечивание ДФБФ анализировали методом спектрофотометрии. Квантовый выход фотоокисления ДФБФ определяли как отношение количества подвергшихся окислению молекул к количеству квантов света, поглощенных фталоцианином за фиксированный промежуток времени. Квантовый выход генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) определяли относительным методом по известным формулам [120] с использованием в качестве стандарта раствора фталоцианина цинка в ДМСО с величиной Φ_{Δ} , равной 0.65. Погрешность определения Φ_{Δ} составляла $\pm 10\%$.

Выделение и культивирование ММСК. ММСК выделяли из жировой ткани человека (материал был предоставлен Многофункциональной клиникой «Союз» в соответствии с договором о научном сотрудничестве с ГНЦ РФ – ИМБП РАН). Для получения первичной культуры ММСК использовали описанный ранее метод [121] в модификации Л.Б. Буравковой и соавт. [122]. Клетки культивировали согласно стандартным протоколам в среде α MEM (Gibco, США) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 100 ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина.

Определение накопления фотосенсибилизаторов и проведение ФДВ. Для определения накопления тетрапирролов клетки инкубировали с Фотосенсом®, МФц- $n\text{SiO}_2$ или МФц-ПВП (M = AlCl, Mg, Zn), разбавленных физраствором в конечной концентрации 100 нг/мл 24 ч. В качестве контроля использовали клетки, не инкубированные с красителем. После инкубации с фотосенсибилизаторами клетки лизировали 0.1 М NaOH при 37 °С в течение 3 ч. В полученных лизатах измеряли содержание белка по методу Лоури. Концентрацию фталоцианинов в лизате определяли методом спектрофлуориметрии по калибровочному графику, полученному при измерении интенсивности флуоресценции в пробах с известными концентрациями фотосенсибилизаторов. Внутриклеточное содержание красителей представляли как количество фталоцианина на 1 мг клеточного белка [нг/мг белка].

Для проведения ФДВ ММСК инкубировали с различными многокомпонентными системами фталоцианинов (50-1000 нг/мл) в течение 24 ч, тщательно отмывали от красителя фосфатно-солевым буфером и облучали диодным лазером (АЗОР ФДВ, Россия) 675 нм дозой 10 Дж/см². Через 3-24 ч после

облучения оценивали влияние ФДВ на жизнеспособность клеток и внутриклеточное содержание АФК.

Выявление клеточных эффектов ФДВ и его компонентов. Темновую токсичность фотосенсибилизаторов оценивали по их влиянию на жизнеспособность ММСК и активность митохондрий и лизосом. Для определения функционального состояния митохондрий использовали JC-1 ($\lambda_{ex} = 514$ нм) (Invitrogen, США), который добавляли в среду культивирования в конечной концентрации 5 мкМ на 30 мин, после чего клетки анализировали методом проточной цитофлуориметрии. Функциональное состояние митохондрий оценивали по соотношению красной ($\lambda_{em} = 580$ нм) / зеленой ($\lambda_{em} = 530$ нм) флуоресценции, уменьшение которого свидетельствует о деполяризации митохондриальной мембраны, в то время как увеличение – о гиперполяризации.

Для выявления активности клеточных лизосом использовали флуоресцентный рН-зависимый краситель LysoTracker Green DND-26 ($\lambda_{ex} = 504$ нм, $\lambda_{em} = 511$ нм) в рабочей концентрации 50 нМ. Активность лизосом оценивали по среднему значению интенсивности флуоресценции зонда, приходящейся на клетку.

Жизнеспособность клеток определяли методом МТТ-теста. Апоптотические клетки выявляли цитохимически с помощью набора NucView 488 Caspase-3 Assay Kit for Live Cells (Biotium, США) для определения субстратной активности каспазы 3.

Для регистрации супероксида, образующегося в митохондриях, использовали MitoSox Red26 ($\lambda_{ex} = 510$ нм, $\lambda_{em} = 580$ нм) (Invitrogen, США) в конечной концентрации 5 мкМ. Флуоресцентный краситель добавляли к ММСК после 24-часовой инкубации с фталоцианинами за 5 мин до облучения, далее клетки облучали дозой 10 Дж/см². Через 10 мин после облучения клетки анализировали на проточном цитофлуориметре.

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

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

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 10^{-9} - 10^{-8} с. В случае тетрапиррольных фотосенсибилизаторов генерация долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом характерна для безметалльных порфиринов и родственных им соединений, а также для их комплексов с металлами (элементами), не содержащими неспаренные d -электроны. Действительно, у таких комплексов ВЗМО и НСМО локализованы исключительно на лигандах и не затрагивают ион металла (таблица 3.1). Важнейшим биологическим представителем тетрапирролов с непереходным металлом магнием является хлорофилл и ряд его природных и синтетических аналогов. Напротив, для комплексов тетрапирролов с металлами с незаполненными d -оболочками (d^{1-9} -элементами) в результате сильного обменного взаимодействия неспаренных электронов металла с молекулярными орбиталями порфиринового макрогетероцикла наблюдаются высокие константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных состояний [123]. Граничные орбитали таких металлокомплексов, помимо макроцикла, в той или иной степени локализованы на центральном ионе металла, как показано на примере комплексов меди(II) с тетрафенилпорфирином (Cu-ТФП) и «N-confused» тетрафенилпорфирином (Cu-N-ТФП) (рисунок 3.1) [124].

Исходя из природы граничных молекулярных тетрапиррольных комплексов металлов, не содержащих неспаренные d -электроны, следует, что:

1) данные металлокомплексы фотоустойчивы, поскольку поглощение света вызывает электронные переходы, но не диссоциативный внутримолекулярный

Таблица 3.1. Природа граничных орбиталей металлокомплексов Фц: ВЗМО, НСМО в синглетном и триплетном состояниях.

ВЗМО	НСМО (S_1)	НСМО (T_1)
$MgФц$		
$ZnФц$		
$AlClФц$		
$GaClФц$		
$SiCl_2Фц$		

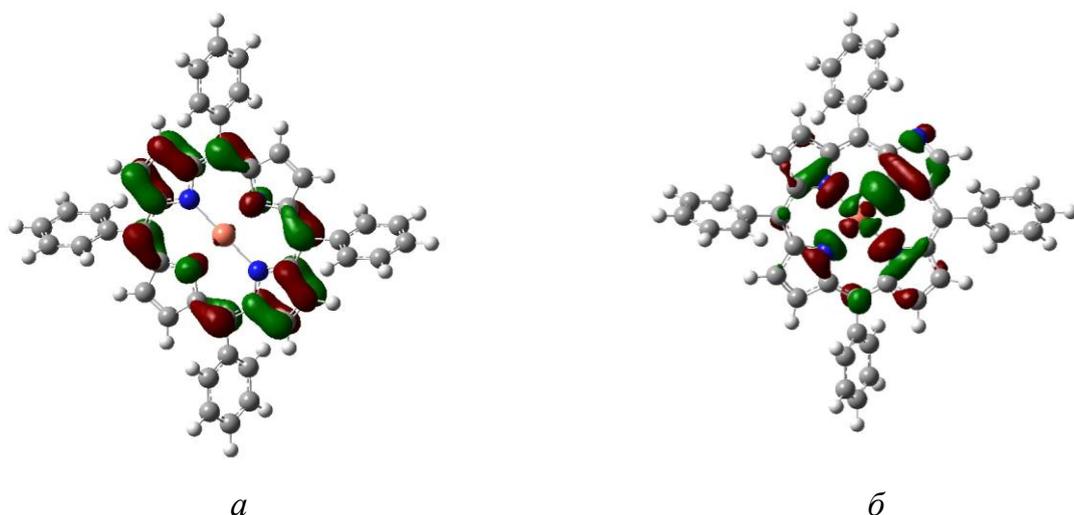


Рисунок 3.1. Природа НСМО в синглетном состоянии S_1 Cu-ТФП (а) и Cu-N-ТФП (б).

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 химической активностью;

3) для d^0 - и d^{10} -металлокомплексов 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 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 H-, J-типов и промежуточной структуры [120], схематично представленные на рисунке 3.2, 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

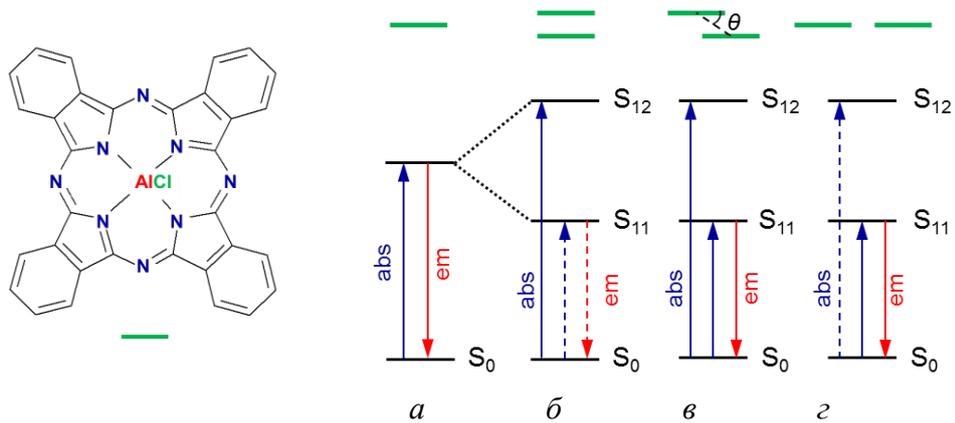


Рисунок 3.2. Схема электронных уровней фталоцианина (*a*), его Н-агрегата (*б*), агрегата промежуточной структуры, близкой к Н- при $54.7^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ или J-типу при $0^{\circ} < \theta < 54.7^{\circ}$ (*в*), и J-агрегата (*г*).

были проанализированы в супрамолекулярных системах с различными ПАВ, полимерами и белками. Особый интерес представляло выявление роли природы центрального иона металла-комплексообразователя и микроокружения на тип агрегации Фц.

3.2.1. Свободное основание фталоцианина.

На рисунке 3.3 представлены электронные спектры свободного основания фталоцианина $H_2Фц$ в различных супрамолекулярных системах в воде. Как видно из электронных спектров, в них наблюдается максимум оптической плотности в области 630 нм, что говорит о том, что для $H_2Фц$ характерно образование Н-агрегатов как в мицеллах ДСН и ТХ-100, так и в комплексах с полимерами ПВП и ПЭГ [125].

На основе $H_2Фц$ были получены токопленочные нанокомпозиты с использованием ППК в качестве матрицы. Тонкопленочные нанокомпозиты на основе полимерной матрицы и наночастиц из различных металлов и органических соединений представляют большой интерес для различных применений. Показано, что использование таких материалов позволяет получать эффективные сенсоры, катализаторы, литиевые аккумуляторы и т.д. [126-128]. При разработке источников энергии на основе тонкопленочных нанокомпозитов важным параметром является их проводимость, которая в свою очередь определяется свойствами, структурой и зарядовым состоянием наночастиц и особенностями их взаимодействия между

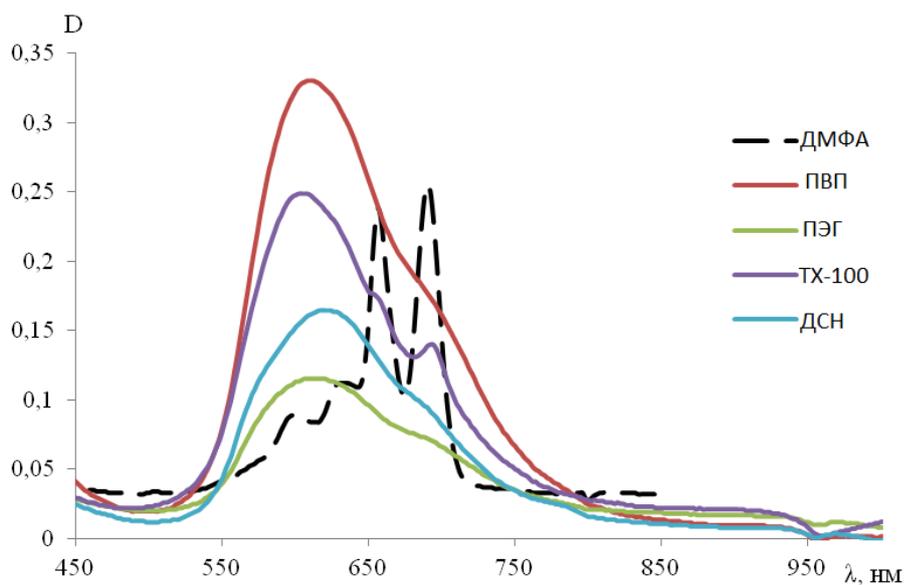


Рисунок 3.3. Электронный спектр H_2Fz в супрамолекулярных системах.

собой и матрицей. В этом случае особое значение имеют концентрация и тип дефектов в наночастицах и на границах наночастица/матрица.

Тонкие пленки H_2Fz и H_2Fz -ППК, полученные методом вакуумного осаждения, как оказалось, обладают низкой адгезионной прочностью к материалу подложки, что не позволило провести анализ их поверхности методом АСМ. Оптические спектры чистого H_2Fz (рисунок 3.4, кривая 1) и пленок H_2Fz -ППК (рисунок 3.4, кривая 2) подобны [129]: как в области Q-полосы, так и в области полосы Соре присутствуют полосы поглощения и изолированных молекул и H-агрегатов H_2Fz [130-132]. Полимерная матрица не оказывает влияния на состав подсистемы H_2Fz , в частности на соотношение количеств мономера и H-агрегатов H_2Fz в пленке.

Морфология поверхности композита H_2Fz - TiO_2 -ППК существенно отличается от структуры образцов TiO_2 -ППК [129]. Как следует из рисунка 3.5, на поверхности образца появляются частицы вытянутой формы, размер которых возрастает до 200 нм при увеличении содержания H_2Fz и TiO_2 в образце. Измерения, проведенные методом сканирующей микроскопии Кельвина, показали, что эти крупные вытянутые частицы представляют собой фазу H_2Fz и TiO_2 . По полученным топографическим данным был проведен расчет объемной доли этих частиц. Оказалось, что эта величина составляет от 2 до 5%, что соответствует концентрации H_2Fz и титана, оцененной по методике [127].

В электронных спектрах совместно осажденных образцов $\text{H}_2\text{Фц-TiO}_2\text{-ППК}$ (рисунок 3.4, кривая 3) исчезают полосы $\text{H}_2\text{Фц}$, а поглощение, соответствующее TiO_2 , сохраняется [129].

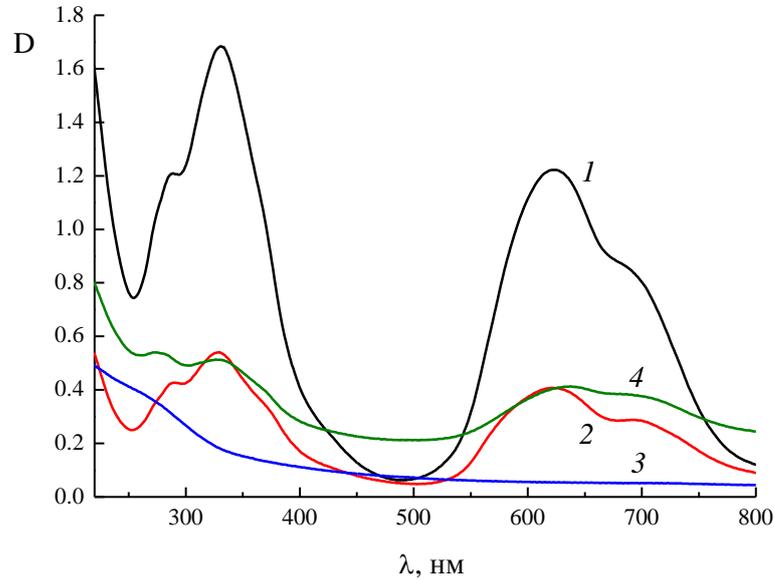


Рисунок 3.4. Электронные спектры тонких пленок, содержащих индивидуальный $\text{H}_2\text{Фц}$ (1) и композитов $\text{H}_2\text{Фц-ППК}$ (2), $\text{H}_2\text{Фц-TiO}_2\text{-ППК}$ при совместном осаждении (3), $\text{H}_2\text{Фц-TiO}_2\text{-ППК}$ /при послойном осаждении (4).

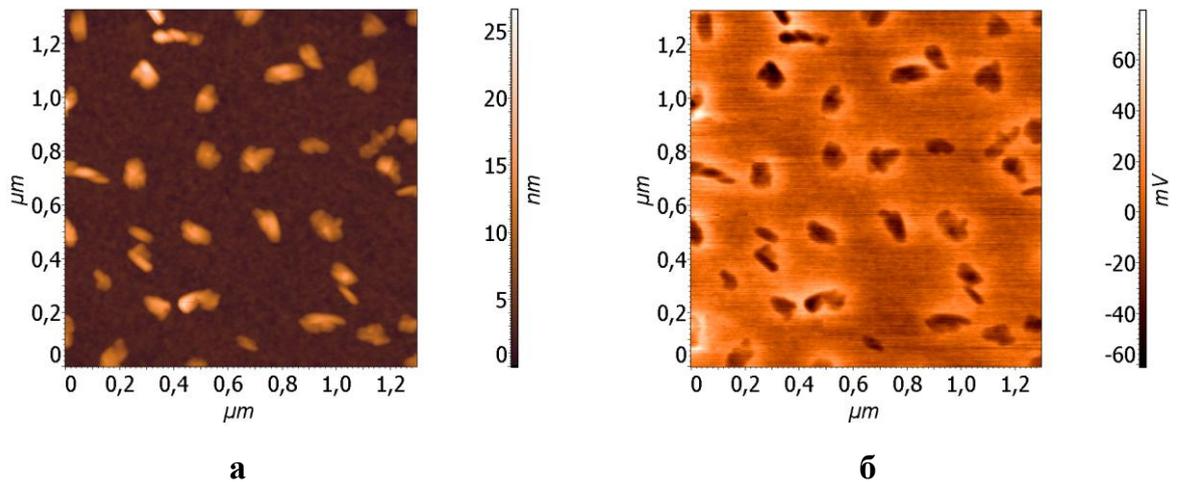


Рисунок 3.5. Топография поверхности тонкопленочного $\text{ППК/H}_2\text{Фц/TiO}_2$ (а) и потенциал того же участка поверхности (б).

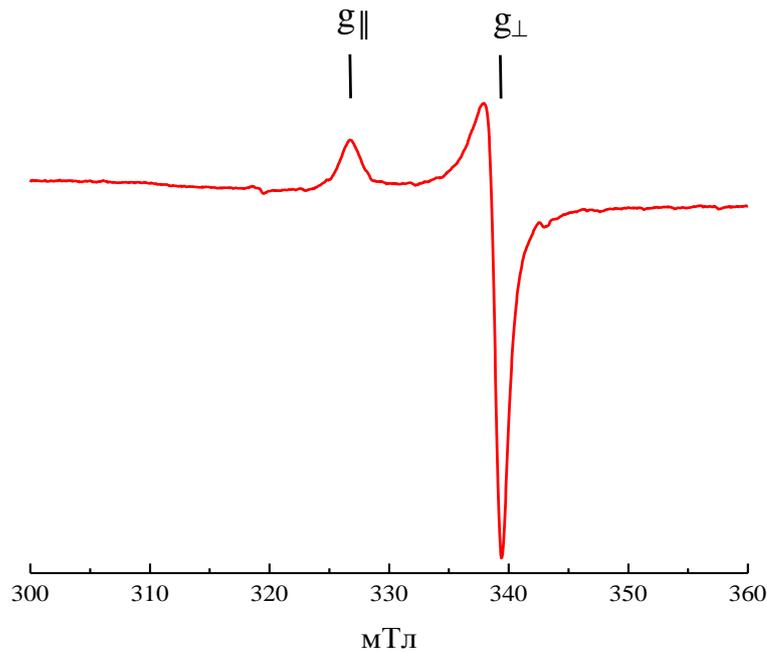


Рисунок 3.6. ЭПР-спектр тонкопленочного нанокompозита $\text{H}_2\text{Fc-TiO}_2\text{-ППК}$.

В спектрах ЭПР нанокompозита $\text{H}_2\text{Fc-TiO}_2\text{-ППК}$ проявляется сигнал, обладающий аксиальной симметрией ($g_{\perp} = 1.889$, $g_{\parallel} = 1.956$) (рисунок 3.6), характерный для ионов Ti^{3+} в тетрагональном координационном окружении [27], что указывает на их стабилизацию при комплексообразовании с фталоцианином с формированием комплексов π - и/или n -типа. В том случае, если осаждение компонентов H_2Fc и TiO_2 происходило послойно, в электронных спектрах нанокompозитов наблюдаются характеристические полосы поглощения H_2Fc (рисунок 3.4, кривая 4). В ЭПР-спектре ионы Ti^{3+} не проявляются, однако присутствует сигнал захваченного электрона. Таким образом, взаимодействие H_2Fc и оксида титана в процессе формирования послойного нанокompозита не наблюдается, но образование дефектов на поверхности раздела слоев, по-видимому, происходит.

Важным преимуществом этих пленок является возможность их получения по массовой технологии микроэлектроники, высокая химическая стойкость полимерной матрицы, а также возможность введения в нее разнообразных наполнителей от металла до органических красителей. Можно полагать, что подобные материалы могут быть интересны и для фотохимических устройств, аналогичных ячейке Гретцеля [134].

3.2.2. Комплексы фталоцианина с цинком и магнием.

Включение иона металла II группы периодической системы в состав фталоцианина приводит к изменению агрегационных и фотофизических свойств тетрапиррола. Поведение фталоцианинатов металлов II группы в различных многокомпонентных системах было рассмотрено на примере фталоцианинатов магния и цинка (рисунки 3.7-3.10) [125, 135].

На рисунки 3.7 показаны электронные спектры MgФц в различных растворителях. Как видно из электронных спектров, в растворителях и бинарной системе, металлокомплекс находится в мономолекулярной форме (Q-полоса при 670-675 нм). Подобное поведение металлокомплекса наблюдается для бинарных систем ДМФА-этанол (рисунок 3.10).

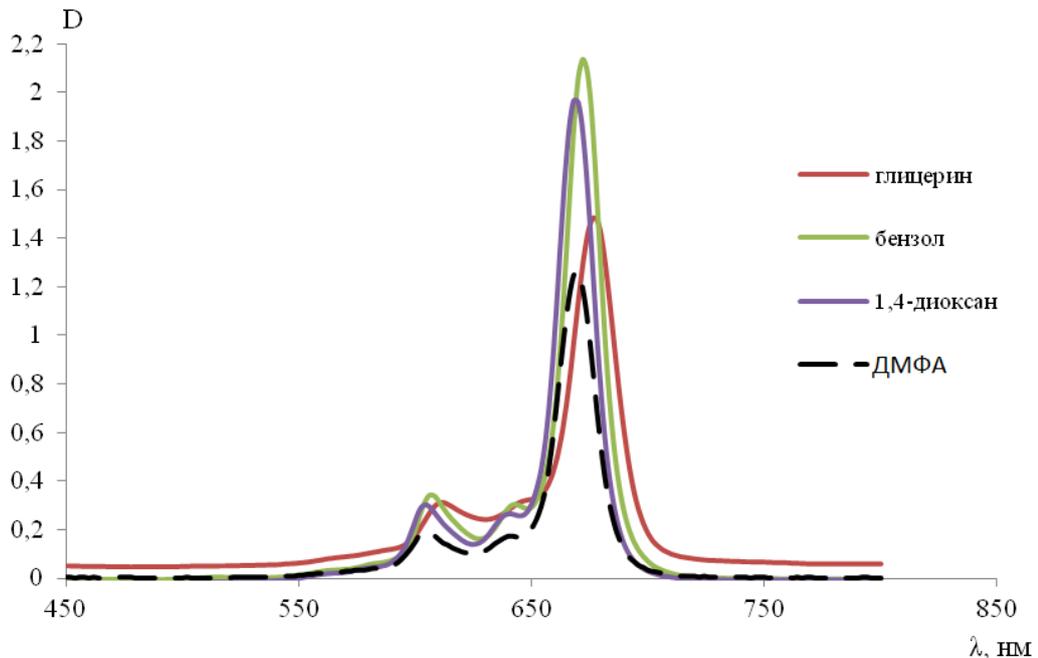


Рисунок 3.7. Электронные спектры MgФц в растворителях.

О способности металлокомплексов образовывать агрегаты можно судить, основываясь на выполнении закона Бугера-Ламберта-Бера. Отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера (нелинейный рост максимумов значений оптических плотностей фталоцианинатов цинка и магния с ростом их концентрации) свидетельствует о склонности металлокомплексов к агрегации при концентрации 10^{-6} М (рисунок 3.8).

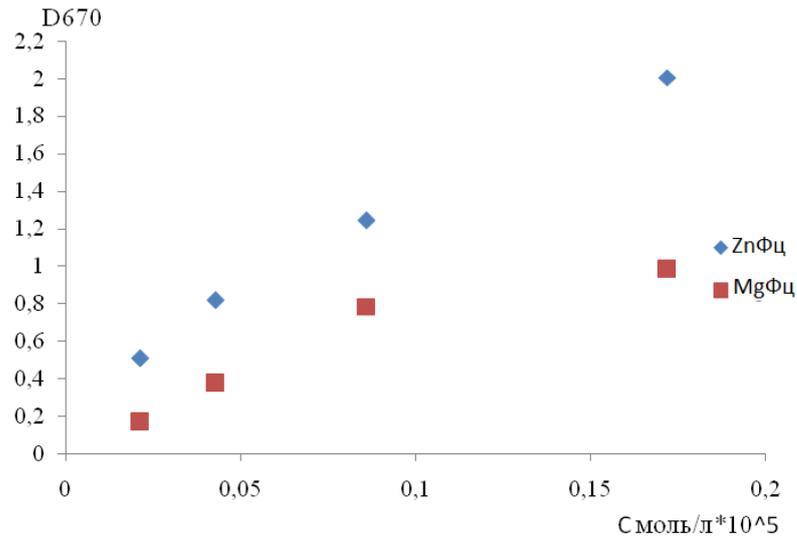


Рисунок 3.8. Закон Бугера-Ламберта-Бера для MgФц и ZnФц в ДМФА.

Добавление в раствор ДМФА воды приводит к изменению спектра поглощения фталоцианината магния (рисунок 3.9). С ростом процентного содержания воды в системе склонность металлокомплекса к H- и J-агрегации возрастает. Присутствие J-агрегатов, вероятно, связано с высоким сродством иона магния к молекулам воды, в связи с чем доля образующихся гидратированных комплексов присутствует в форме J-агрегатов. В бинарной системе ДМФА-этанол, магниевый комплекс фталоцианина напротив находится полностью в мономолекулярном состоянии.

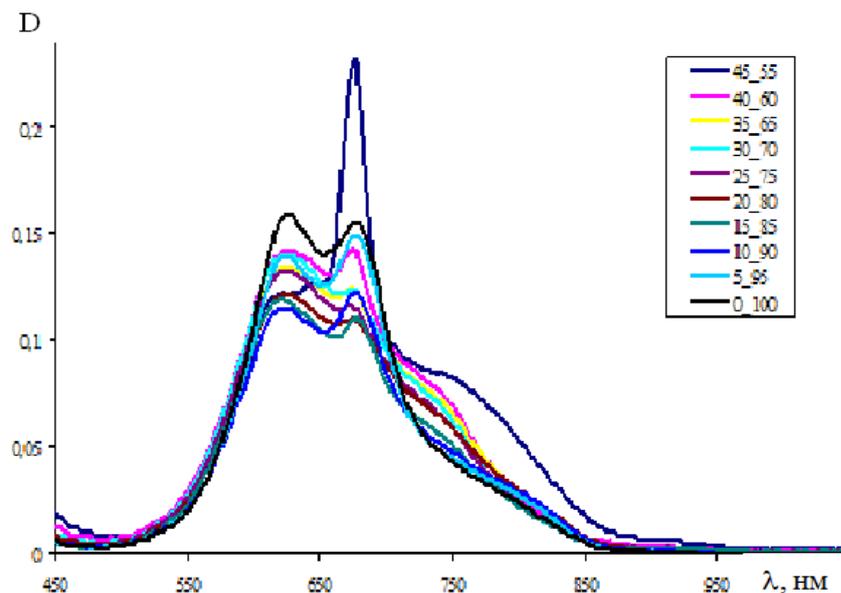


Рисунок 3.9. Электронные спектры MgФц в бинарных системах ДМФА-Н₂О.

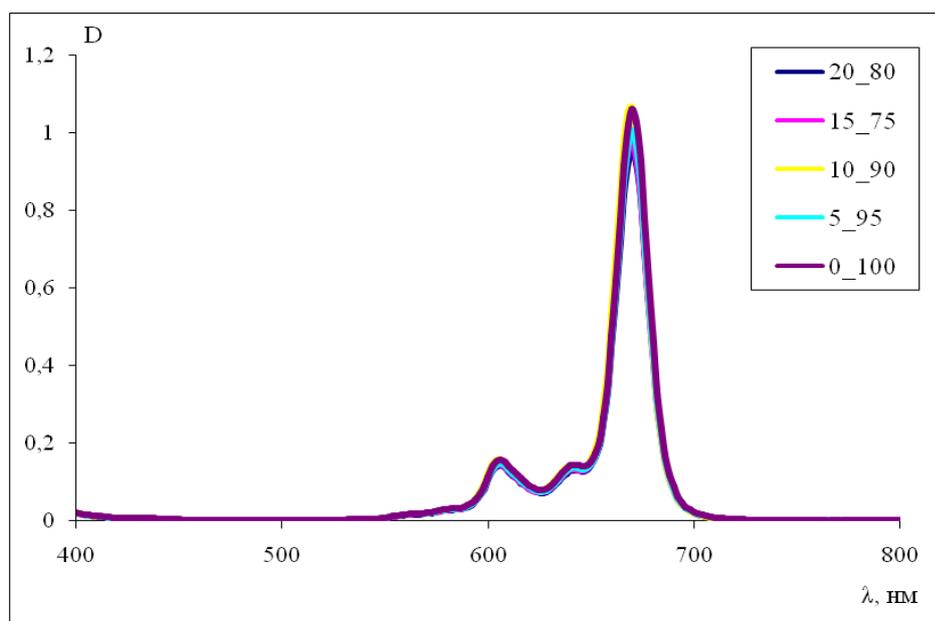


Рисунок 3.10. Электронные спектры MgФц в бинарной системе ДМФА-С₂Н₅ОН.

Способность фталоцианината магния агрегировать наблюдается при добавлении бидентатных лигандов и многозарядных анионов, таких дипиридилы (рисунки 3.11 и 3.12) и гексаметафосфат (рисунок 3.13). На агрегатное состояние также влияет концентрация и изомерия бипиридила. Так, для фталоцианината магния, в отличие от фталоцианината цинка, в растворе 4,4'-дипиридила (0.2 М) наблюдается мономолекулярное состояние металлокомплекса.

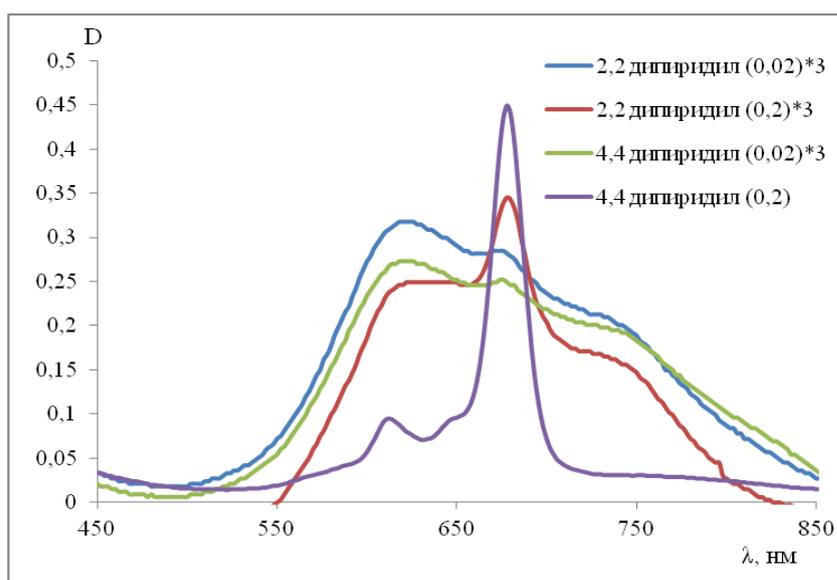


Рисунок 3.11. Электронные спектры MgФц в растворах 2,2'- и 4,4'-дипиридилов.

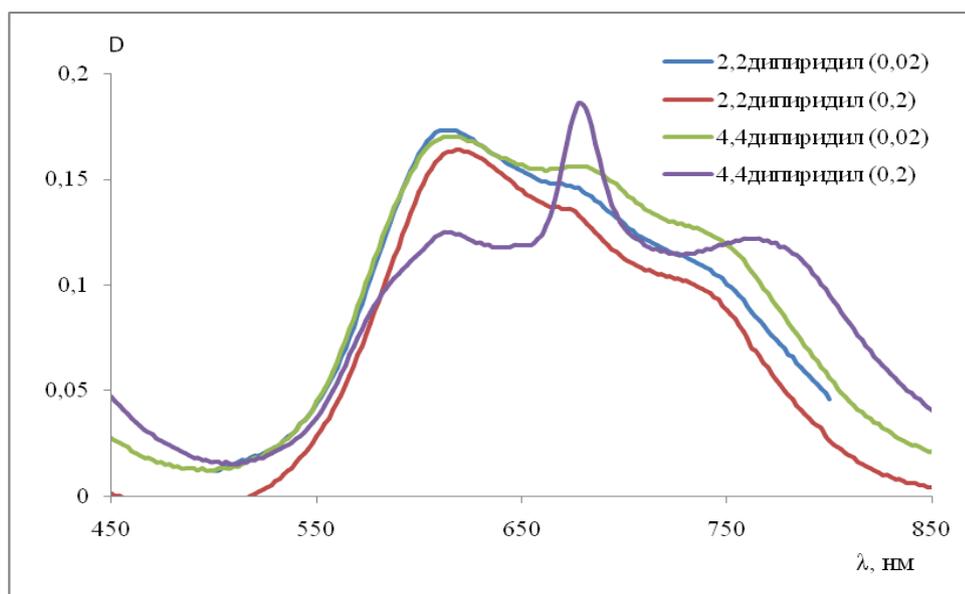


Рисунок 3.12. Электронные спектры ZnФц в растворах 2,2'- и 4,4'-дипиридилов.

На рисунок 3.13 представлены электронные спектры фталоцианинатов цинка и магния в растворе гексаметафосфата натрия. Как видно из спектров, для обоих фталоцианинов наблюдается наличие H-агрегатов с максимумом поглощения в области 630 нм и J-агрегатов, поглощающих в диапазоне 750-850 нм.

Спектральные свойства фталоцианинатов цинка и магния в различных супрамолекулярных системах представлены на рисунки 3.14 и 3.15, соответственно. Фталоцианинат цинка представлен полностью мономолекулярным состоянием в мицелярном растворе TX-100 и на наноразмерном кремнеземе (длина волны 678 нм). Для супрамолекулярных систем на основе полимеров и мицелл

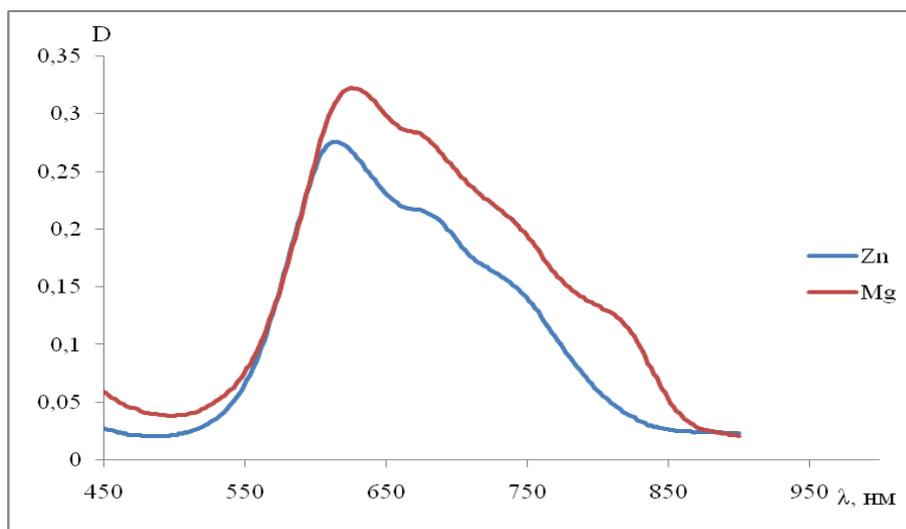


Рисунок 3.13. Электронные спектры MgФц и ZnФц в растворе гексаметафосфата натрия.

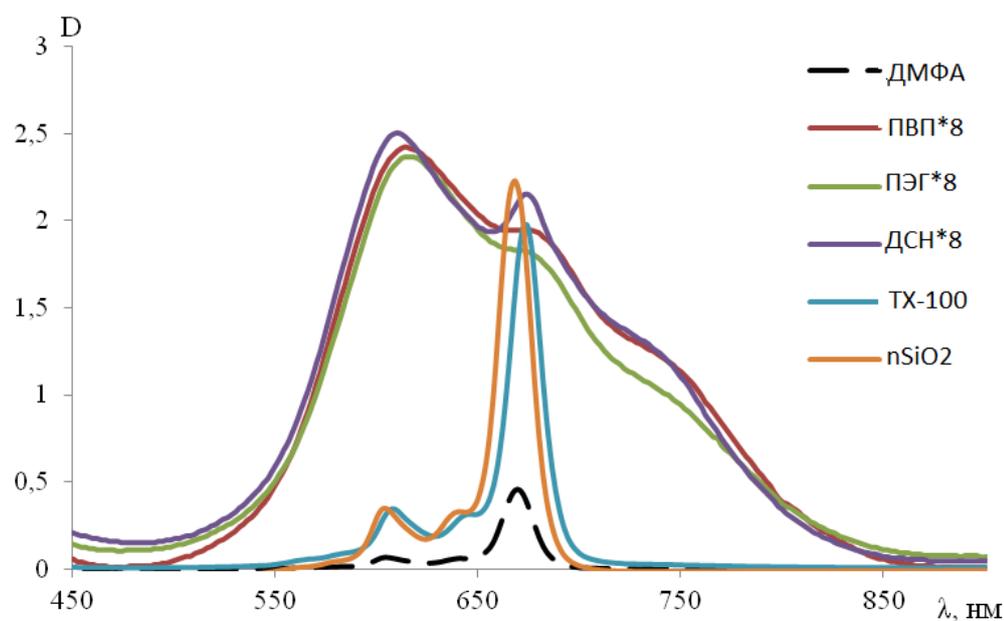


Рисунок 3.14. Электронные спектры ZnФц в супрамолекулярных системах.

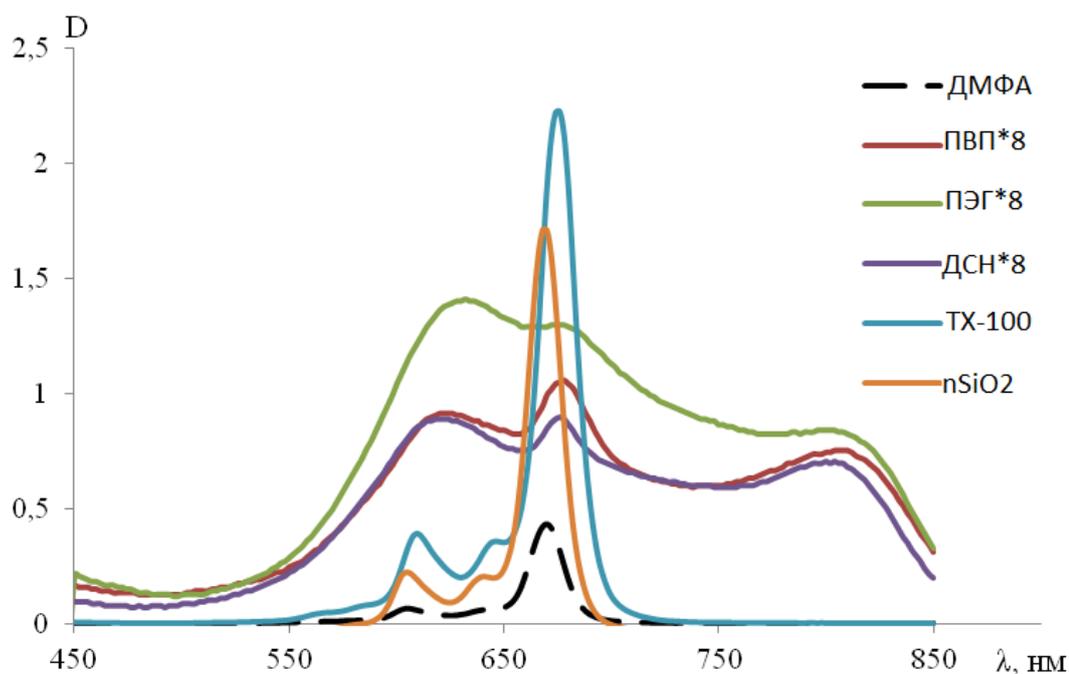


Рисунок 3.15. Электронные спектры MgФц в супрамолекулярных системах.

ДСН наблюдается значительное поглощение в области 630 нм, что соответствует наличию H-агрегатов в системе, максимум в области 678 нм, соответствующий полосе поглощения мономера, и полоса небольшой интенсивности в области 750 нм, характерная для J-агрегатов. Таким образом, фталоцианинат цинка преимущественно образует H-агрегаты [135]. Комплекс MgФц в супрамолекулярных системах на основе полимеров и мицеллярного раствора ДСН в спектрах обладает тремя полосами поглощения: 630 нм (H-агрегат), 678 нм

(мономолекулярная форма) и 830 нм (J-агрегаты) [125]. Отличие в положении полосы поглощения J-агрегатов цинкового и магниевого комплексов, возможно, связано с различным сродством центрального иона металла к молекулам воды.

3.2.3. Комплексы фталоцианина с алюминием и ванадием.

Добавление дополнительного экстралиганда к центральному иону металла приводит к изменению типа их агрегации металлокомплексов фталоцианинов. Так, для фталоцианината алюминия, имеющего дополнительный лиганд - хлорид, выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера (рисунок 3.16), что говорит о нахождении металлокомплекса в мономолекулярной форме [135]. Также отличие в поведении $AlCl\Phi c$ по сравнению с $Mg\Phi c$ и $Zn\Phi c$ наблюдается в системах с дипиридилами (рисунок 3.17), где фталоцианин представлен в основном в мономолекулярной форме, и в растворе гексаметафосфата натрия (рисунок 3.18), где фталоцианин преимущественно представлен J-агрегатами с максимумом поглощения на длине волны 750 нм.

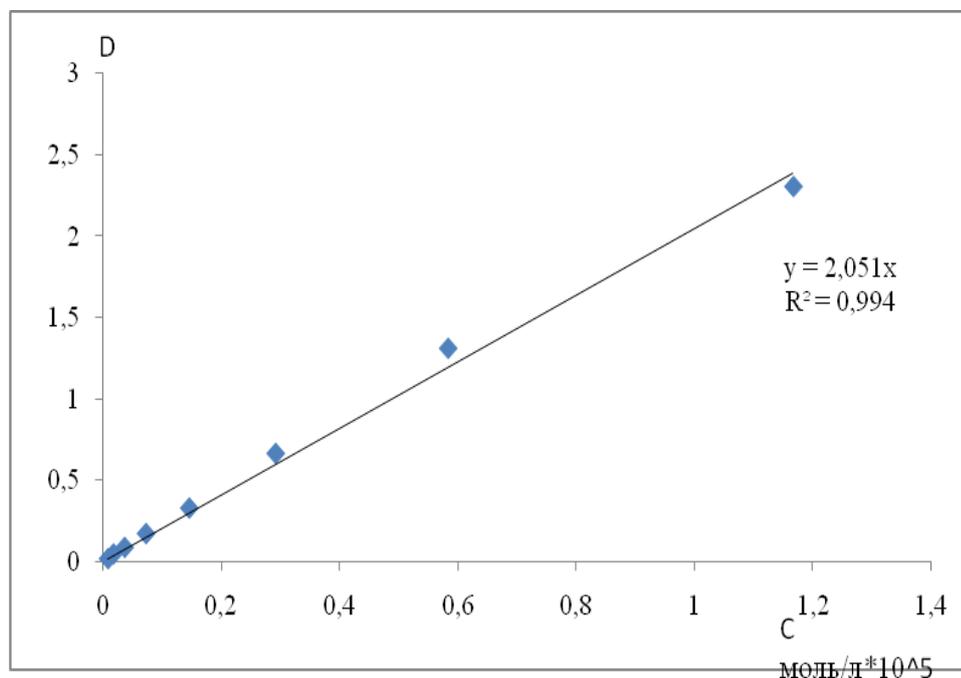


Рисунок 3.16. Зависимость оптической плотности от концентрации $AlCl\Phi c$ в ДМФА.

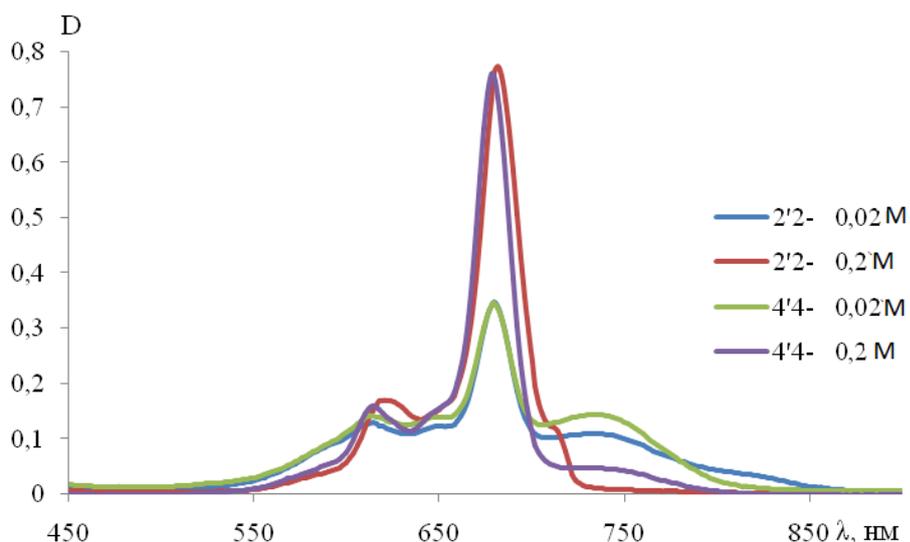


Рисунок 3.17. Электронные спектры AlClФц в растворах дипиридилов.

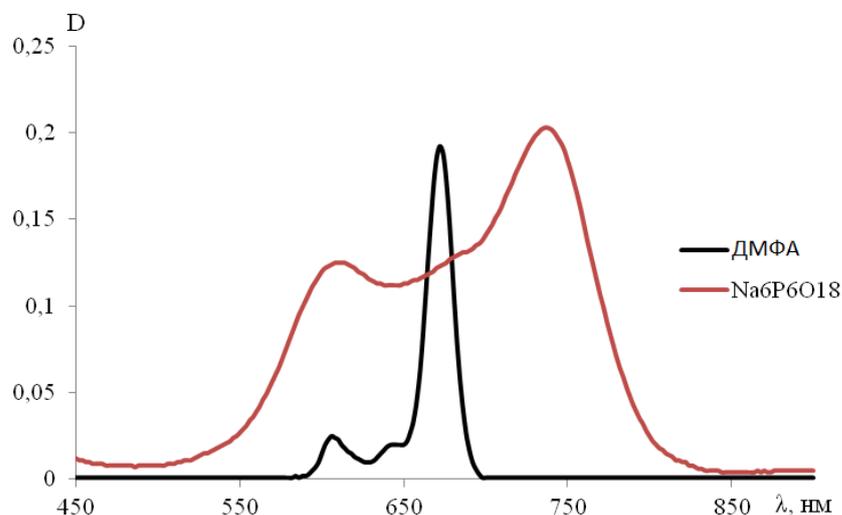


Рисунок 3.18. Электронные спектры AlClФц в растворе гексаметафосфата натрия.

На рисунке 3.19 представлены электронные спектры поглощения фталоцианина алюминия в различных супрамолекулярных системах. В комплексах с TX-100 и $n\text{SiO}_2$ AlClФц представлен мономолекулярной формой, тогда как в системах с ПВП, ПЭГ и ДСН металлокомплекс находится также в состоянии Н- и J-агрегатов.

Агрегационное поведение фталоцианината ванадила отличается от поведения фталоцианината алюминия, что объясняется различной природой экстралиганда у центрального иона металла. Так, V=ОФц во всех супрамолекулярных системах представлен сразу тремя формами (рисунок 3.20) – Н-агрегатами (630 нм), мономолекулярной формой (678 нм), J-агрегатами (830-850 нм) [125].

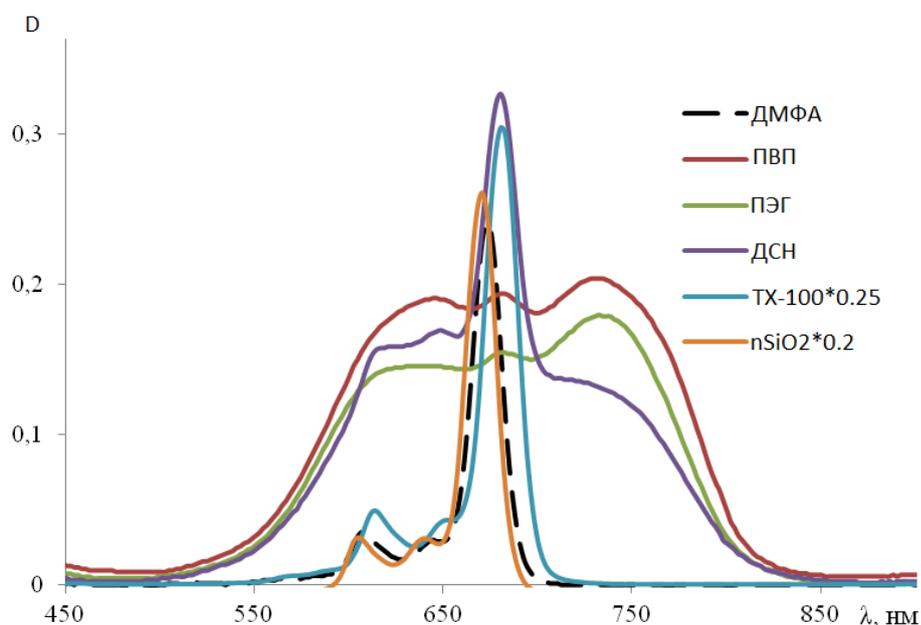


Рисунок 3.19. Электронные спектры AlCl₃Фц в супрамолекулярных системах.

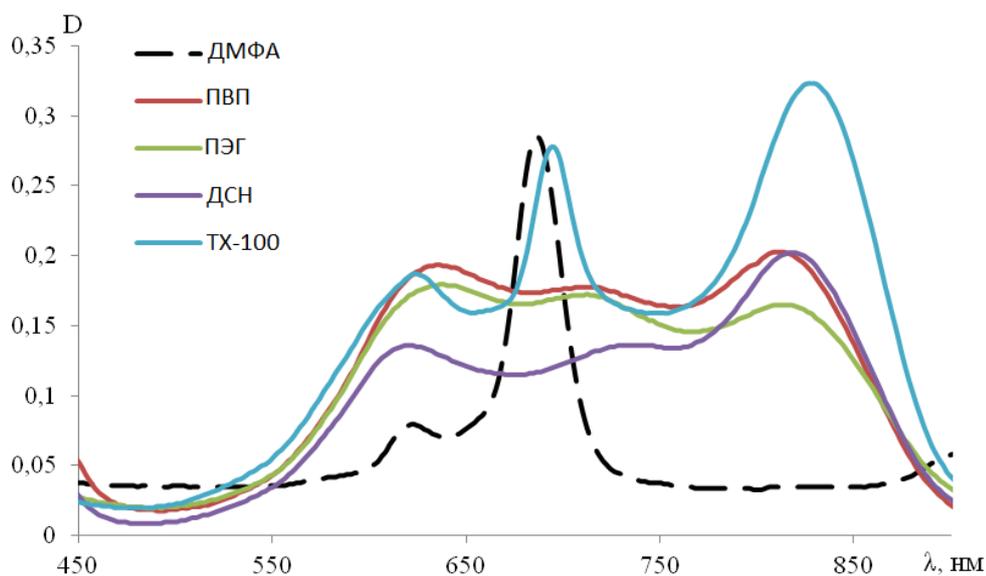


Рисунок 3.20. Электронные спектры V=OФц в супрамолекулярных системах.

Размер и морфология супрамолекулярных комплексов AlCl₃Фц на основе nSiO₂ и ПВП были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (рисунок 3.21) [136]. Комплексы AlCl₃Фц-nSiO₂ представляли собой сферические частицы со средним диаметром около 60 нм (рисунок 3.21а). В случае ПВП частицы AlCl₃Фц преимущественно образовывали наноагрегаты стержневидной формы, которые располагались между полимерными цепями ПВП (рисунок 3.21б). Поперечный размер полученных наноагрегатов по данным атомно-силовой микроскопии составлял 20-40 нм.

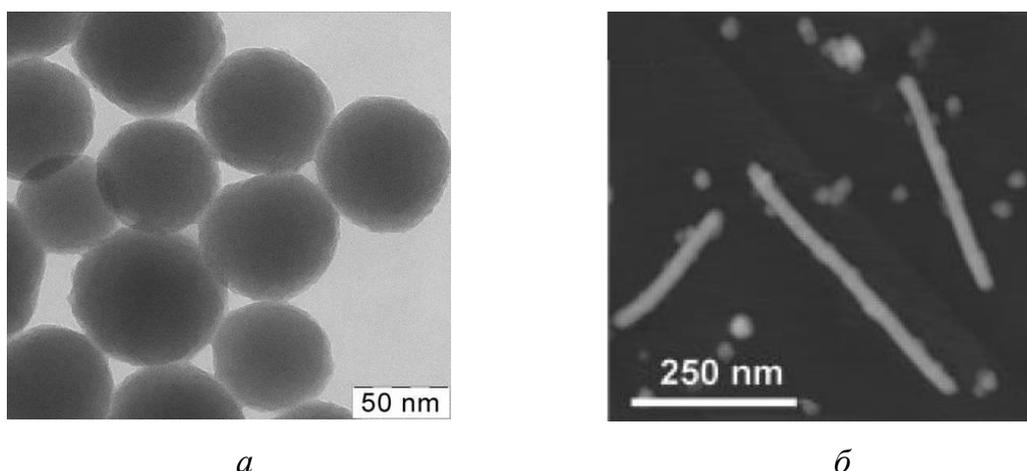
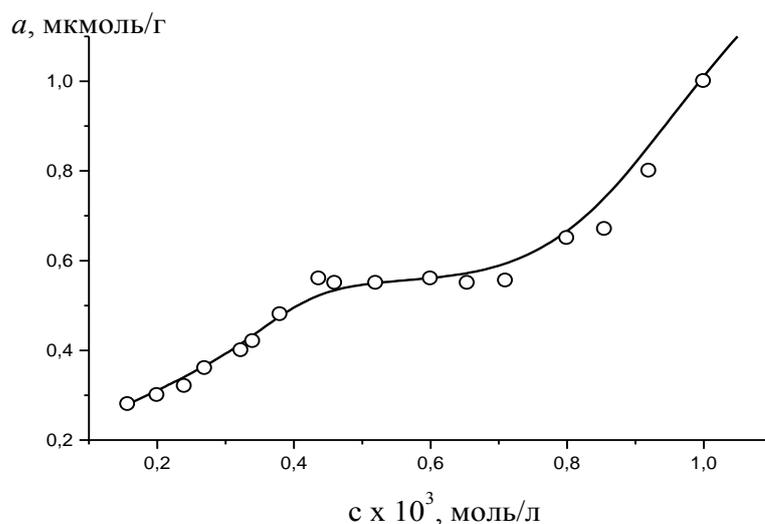


Рисунок 3.21. Изображение супрамолекулярных комплексов фталоцианината алюминия по данным атомно-силовой микроскопии: *а* – наночастицы AlClФц, иммобилизованного на nSiO₂; *б* – наноагрегаты AlClФц в комплексах с ПВП (на высоко ориентированном пиролитическом графите).

Для определения агрегационных свойств фталоцианината алюминия в адсорбированном состоянии была проведена равновесная адсорбция AlClФц на силикагеле L 40/100 из раствора в ДМФА [137]. На рисунке 3.22 приведена изотерма адсорбции фталоцианината алюминия, которая может быть описана уравнением БЭТ. Величину адсорбции определяли по убыли концентрации пигмента в растворе. Как видно из рисунка 3.22, мономолекулярный слой металлокомплекса на поверхности зерен носителя формируется при использовании растворов с концентрацией в диапазоне $(4-7) \cdot 10^{-4}$ М.



Рисунке 3.22. Изотерма адсорбции фталоцианината алюминия на силикагеле; *a* – величина адсорбции, *c* – равновесная концентрация пигмента в ДМФА.

Интересной особенностью заполнения поверхности зерна силикагеля при адсорбции фталоцианината алюминия является образование Н-агрегатов еще до формирования монослоя, что видно из спектров диффузного отражения (рисунок 3.23).

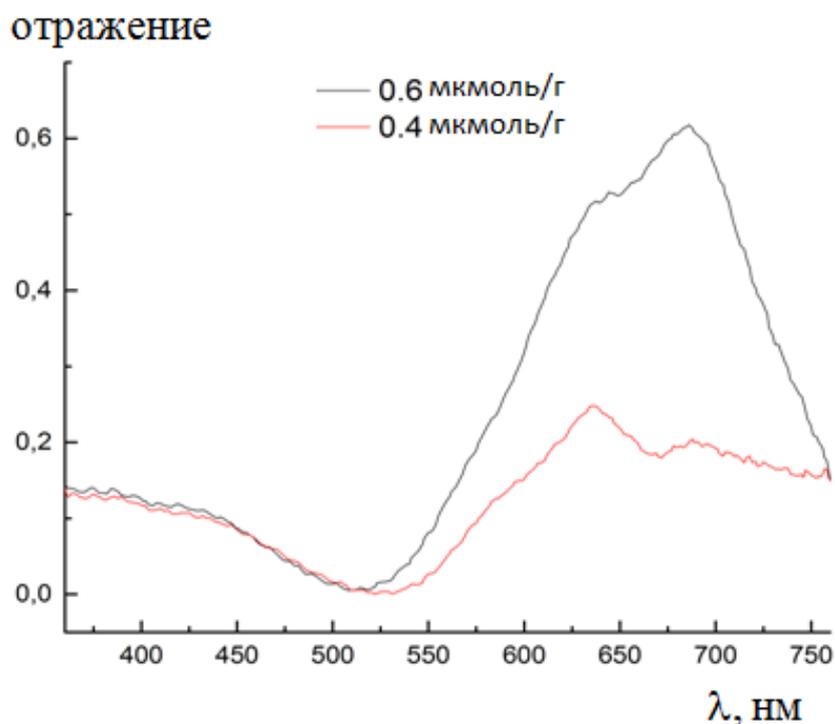


Рисунок 3.23. Спектры диффузного отражения образцов адсорбированного на силикагеле AlClФц.

При количестве адсорбированного AlClФц, превышающем монослой, нахождение металлокомплекса в форме Н-агрегатов остается преобладающим. Агрегационное состояние фталоцианинов имеет существенное значение при рассмотрении их фотокаталитических свойств.

3.2.4. Комплексы фталоцианина с кремнием и цирконием.

Наличие двух дополнительных лигандов у центрального иона металла (элемента) IV группы приводит практически к полному отсутствию агрегатов их комплексов с фталоцианинами в многокомпонентных системах [125]. Так, о нахождении комплексов фталоцианина с цирконием в мономолекулярном состоянии говорит выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ - $6,7 \cdot 10^{-9}$ М (рисунок 3.24). Комплексы фталоцианинов с

цирконием и кремнием во всех рассмотренных супрамолекулярных системах находятся в мономолекулярном состоянии, о чем свидетельствует наличие единственного максимума поглощения в области 670-680 нм (рисунки 3.25-3.27).

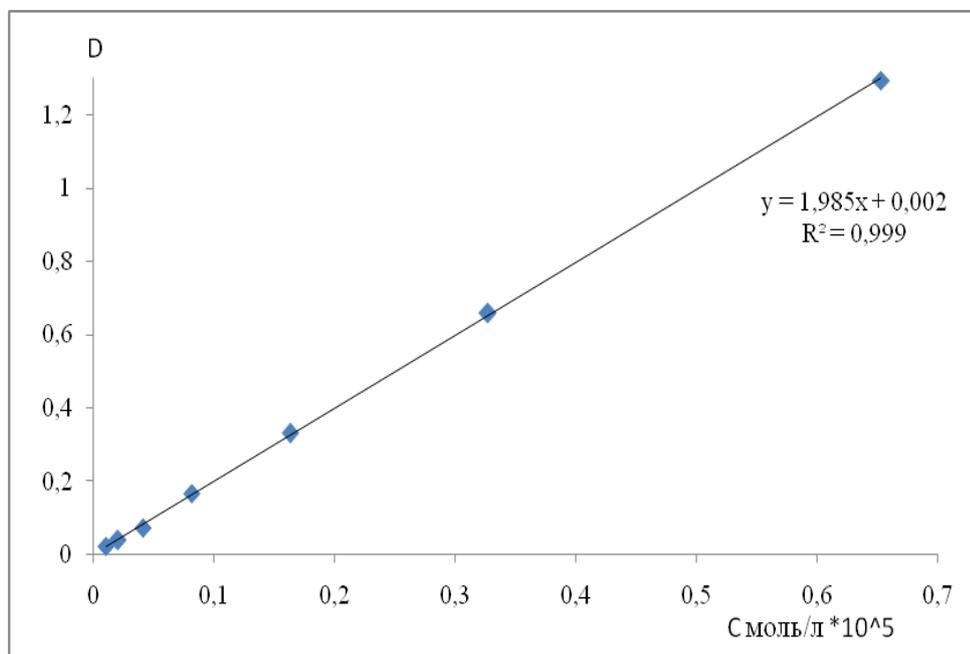


Рисунок 3.24. Зависимость оптической плотности от концентрации $ZrL_2Фц$ в ДМФА.

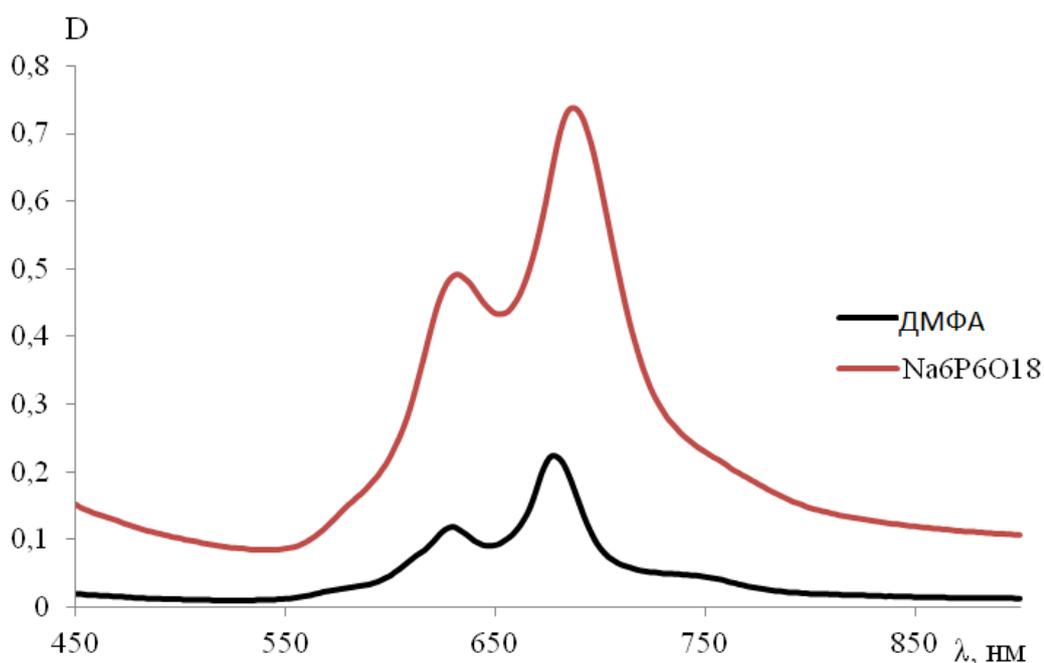


Рисунок 3.25. Электронные спектры $ZrL_2Фц$ в растворе гексаметафосфата натрия.

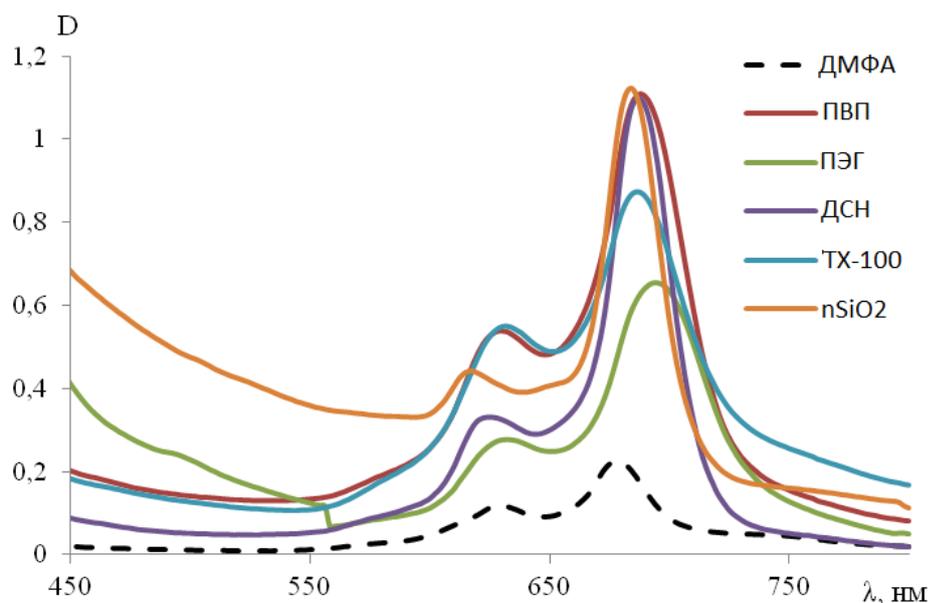


Рисунок 3.26. Электронные спектры ZrL_2Phc в супрамолекулярных системах.

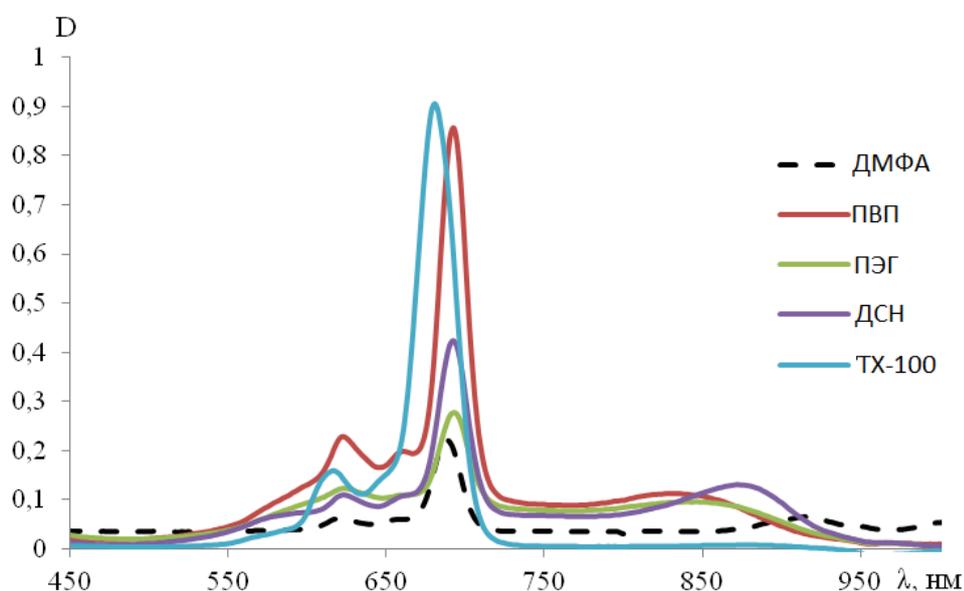


Рисунок 3.27. Электронные спектры $SiCl_2Phc$ в супрамолекулярных системах.

Супрамолекулярные комплексы фталоцианинатов элементов IV группы представляют практический интерес в качестве фотосенсибилизаторов и флуорофоров.

3.3. Фотофизические свойства металлокомплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах

Из электронных спектров фталоцианинатов в многокомпонентных системах были вычислены молярные коэффициенты экстинкции и определены их зависимости от концентрации комплексов фталоцианинов [135]. На рисунке 3.28

представлены зависимости коэффициента экстинкции от концентрации ZnФц для систем с ДМФА, ДСН, ТХ-100, ЦТАХ, ПВП, ПЭГ, nSiO₂. Из графиков видно, что для систем ZnФц с nSiO₂ и, в меньшей степени, с ДМФА наблюдается снижение коэффициента экстинкции с ростом концентрации, вызванное координационными эффектами, а для систем ZnФц с ДСН, ТХ-100, ЦТАХ, ПВП и ПЭГ снижение коэффициента происходит незначительно.

На рисунке 3.29 представлены зависимости коэффициента экстинкции от концентрации систем для AlClФц с ДМФА, ДСН, ТХ-100, ЦТАХ, ПВП, ПЭГ, nSiO₂. Для системы AlClФц-nSiO₂ также наблюдается резкое снижение коэффициента экстинкции с ростом концентрации металлокомплекса. Для остальных систем, в том числе и для ДМФА данная зависимость выражена не резко и наблюдается при сравнительно небольших концентрациях ($1.0 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-6}$ М) металлокомплекса. Отличие в склонности к самопроизвольной агрегации AlClФц и ZnФц связано с наличием у фталоцианината алюминия экстралиганда – хлорид-аниона. Это положение подтверждается квантово-химическими расчетами [135], показывающими существенное различие в структуре димеров комплексов фталоцианинов с цинком и алюминием (рисунок 3.30).

В случаях снижения коэффициента экстинкции (рисунки 3.28 и 3.29) можно говорить о росте степени агрегации молекул супрамолекулярных систем металлокомплексов фталоцианинов с увеличением их концентрации. Для систем ZnФц-nSiO₂ и AlClФц-nSiO₂ это подтверждается увеличением отношения оптических плотностей поглощения Н-агрегированного и мономолекулярного фталоцианинов в зависимости от состава супрамолекулярного комплекса. В других системах снижение молярного коэффициента экстинкции объясняется взаимодействием металлокомплексов фталоцианинов с молекулами растворителя, мицелл или функциональными группами полимеров.

Из спектральных характеристик металлокомплексов фталоцианинов были получены данные об энергии электронных переходов для мономолекулярных форм и агрегатов фталоцианинов, времени жизни синглетных состояний комплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах. Величины энергий электронных переходов для мономолекулярных комплексов не изменяются как для ZnФц, так и

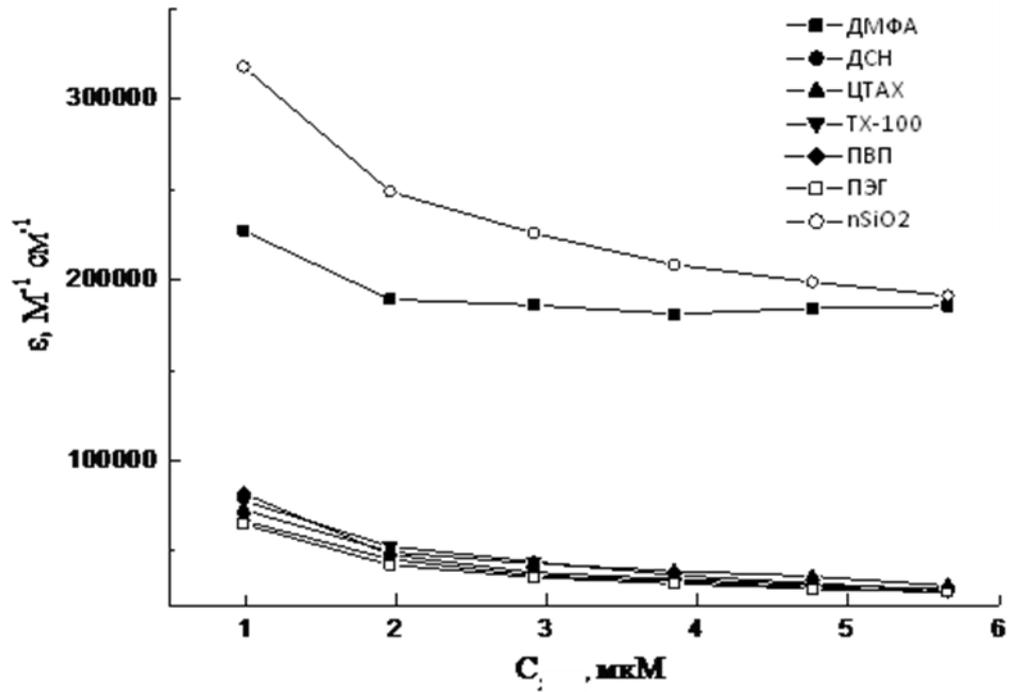


Рисунок 3.28. Зависимость коэффициента молярной экстинкции ZnF₂ от его концентрации в ДМФА и супрамолекулярных системах.

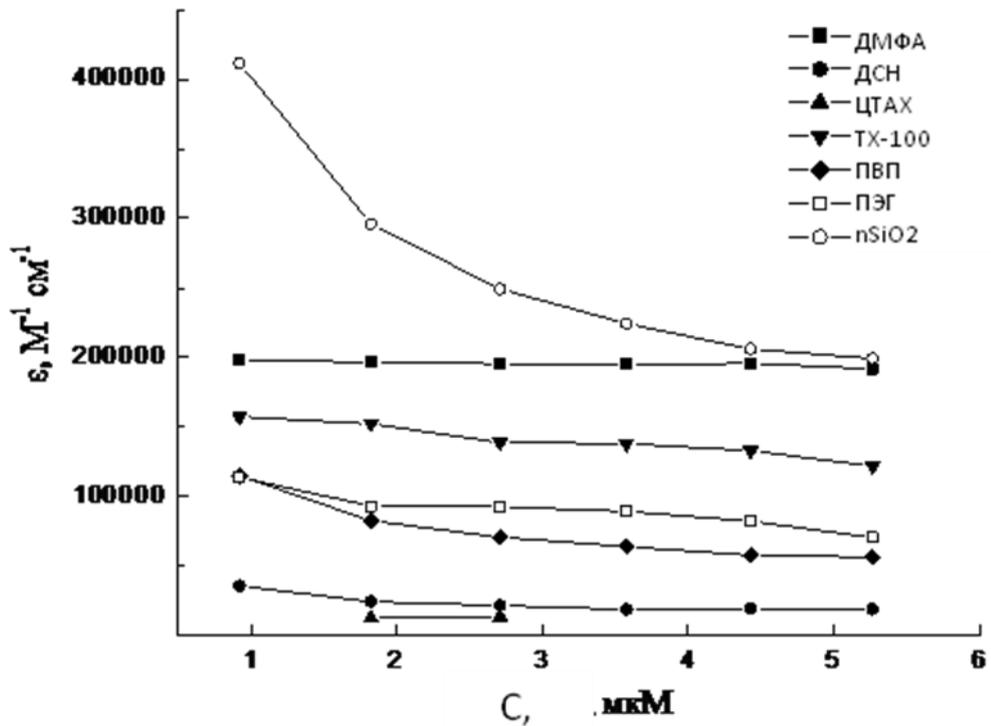


Рисунок 3.29. Зависимость коэффициента молярной экстинкции AlClF₂ от его концентрации в ДМФА и супрамолекулярных системах.

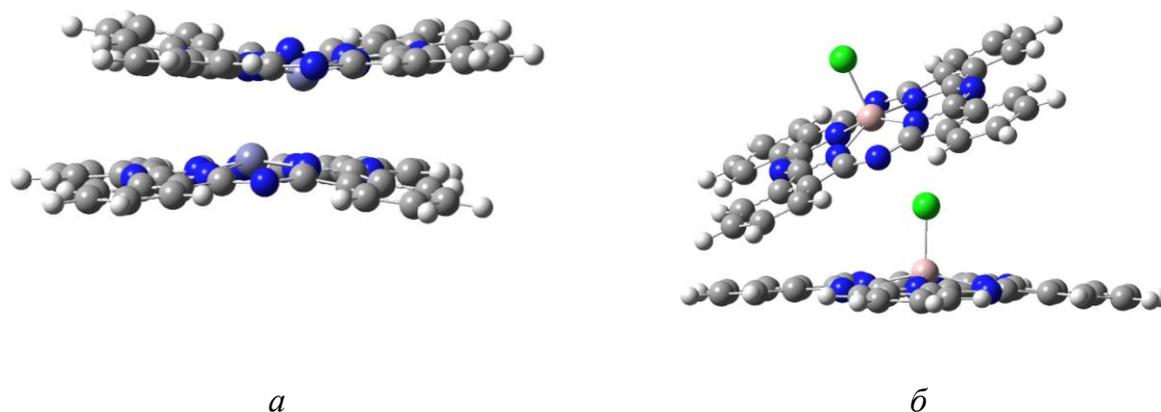


Рисунок 3.30. Строение димеров Н-типа цинкового (*a*) и алюминиевого (*б*) комплексов фталоцианина. Расстояния Zn-Zn и Al-Al соответственно составляют 2.2 и 2.8 Å.

для AlClФц (таблица 3.2), что говорит об отсутствии влияния молекул растворителя на граничные молекулярные орбитали молекул (об отсутствии внешнесферной координации с участием фталоцианинового макрогетероцикла). В Н-агрегатах фталоцианинов, по-видимому, по-разному происходит перераспределение электронной плотности между молекулами тетрапирролов в различных супрамолекулярных комплексах, что проявляется в различии значений энергии электронных переходов. Положение максимумов поглощения Н-агрегатов фталоцианинов в зависимости от супрамолекулярной системы меняется от 580 до 630 нм.

В таблице 3.3 приведены данные о временах жизни синглетных состояний комплексов металлофталоцианинов в исследуемых системах. Данная величина является информативной, поскольку при взаимодействиях хромофор-хромофор и хромофор-носитель наблюдается безызлучательная дезактивация возбужденных состояний, что ведет к снижению излучательных времен жизни. Как видно из приведенных в таблице 3.3 значений, время жизни меняется приблизительно на порядок, что подтверждает сделанное предположение о значительном проявлении взаимодействия хромофор-носитель. Так, для комплексов с наноразмерным кремнеземом, где наиболее отчетливо была прослежена агрегация фталоцианинов, времена жизни их возбужденных состояний имеют минимальное значение.

Таблица 3.2. Значения энергии электронных переходов между НСМО-ВЗМО для мономолекулярных и Н-агрегированных форм фталоцианинатов цинка и алюминия в ДМФА и многокомпонентных системах.

Растворитель (носитель)	$E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$, эВ			
	ZnФц	$(\text{ZnФц})_n^*$	AlClФц	$(\text{AlClФц})_n^*$
ДМФА	1.85	1.93	1.85	1.93
ПВП	1.84	2.02	1.82	1.91
ПЭГ	1.84	2.00	1.82	1.91
ТХ-100	1.84	2.03	1.82	1.91
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

*Н-агрегированная форма металлокомплекса фталоцианина.

Таблица 3.3. Излучательное время жизни синглетного состояния фталоцианинатов элементов II-IV групп в ДМФА и многокомпонентных системах.

Растворитель	$\tau_0 \cdot 10^8$, с					
	ZnФц	AlClФц	MgФц	V=OФц	SiCl ₂ Фц	ZrL ₂ Фц
ДМФА	4.5	3.8	3.1	2.2	3.5	2.2
ПЭГ	—*	8.3	7.9	5.9	1.8	3.1
ТХ-100	—*	5.6	2.7	7.5	1.8	2.8
ПВП	—*	10.9	6.5	3.4	1.9	1.1
ДСН	—*	—*	1.5	—*	7.8	1.4
nSiO ₂	1.6	2.9	5.3	4.9	4.8	1.1

*время жизни синглетного состояния не определено из-за неразрешенности Q-полосы в электронном спектре.

Таким образом, определена зависимость степени агрегации фталоцианинатов цинка и алюминия в супрамолекулярных системах от концентрации металлокомплексов. Рассчитаны излучательные времена жизни, коэффициенты экстинкции и энергии электронных переходов между НСМО-ВЗМО изолированных и агрегированных металлокомплексов фталоцианинов. Показано, что нахождение металлокомплексов преимущественно в агрегированном состоянии характерно для систем фталоцианина цинка. Комплекс фталоцианина алюминия,

имеющий дополнительный хлоридный экстралиганд, удается стабилизировать в изолированном состоянии.

Для эффективного функционирования фталоцианинов в качестве фотосенсибилизаторов принципиально находится их молекул в мономерной (изолированной) форме [130]. В этом случае отсутствуют процессы аннигиляции (самотушения) триплетных возбужденных состояний, что приводит к эффективному триплет-триплетному переносу энергии на кислород и запуску механизма фотодинамического противоопухолевого действия. Вместе с тем, для иных целей, прежде всего для медицинской диагностики, напротив чрезвычайно важно использование металлокомплексов без каких-либо побочных фототоксических свойств [138]. Это может быть достигнуто направленным получением агрегатов фталоцианинов при помощи дополнительных солубилизаторов и макромолекулярных носителей. Известно, что во многих случаях супрамолекулярные комплексы характеризуются повышенной селективностью накопления фармакологически активного вещества в очаге патологии [139].

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

Методом наносекундного лазерного фотолиза получены кинетические характеристики промежуточных продуктов, образующиеся при фотолизе фталоцианината алюминия на поверхности наночастиц кремнезема в воде [140].

Электронные спектры поглощения растворов АlСlФц в ДМФА и на поверхности наночастиц кремнезема $n\text{SiO}_2$ в воде представлены на рисунке 3.19. Спектр поглощения АlСlФц на поверхности $n\text{SiO}_2$ отличается от спектра поглощения АlСlФц в ДМФА небольшим сдвигом максимума основной полосы поглощения в длинноволновую область (678 и 673 нм, соответственно), что обусловлено изменением сольватной оболочки молекулы АlСlФц. Наблюдаются также новые полосы поглощения, свидетельствующие об образовании Н- и J-агрегатов на поверхности наночастиц.

Полоса поглощения в области 640 нм свидетельствует о наличии Н-агрегатов. Полосы поглощения в области 740 и 770 нм свидетельствует о наличии

J-агрегатов, молекулы которых выстраиваются по типу «кирпичной кладки». Ранее наблюдалось образование J-агрегатов в смеси ДМФА и вода с максимумом поглощения при 740 нм [120]. По-видимому, на поверхности кремнезема, помимо J-агрегатов аналогичных образующимся в растворе, также наблюдается образование нового J-агрегата, полоса поглощения которого в большей степени сдвинута в длинноволновую область.

Импульсное фотовозбуждение растворов неагрегированного АІСІФц в ДМФА приводит за время лазерной вспышки к возникновению триплетного состояния $^3\text{AICIFc}$ (T_M), характеризующегося широким спектром поглощения с максимумом в области около 490 нм на фоне выцветания (отрицательного поглощения) в области полос поглощения мономолекулярной формы АІСІФц (рисунок 3.31).

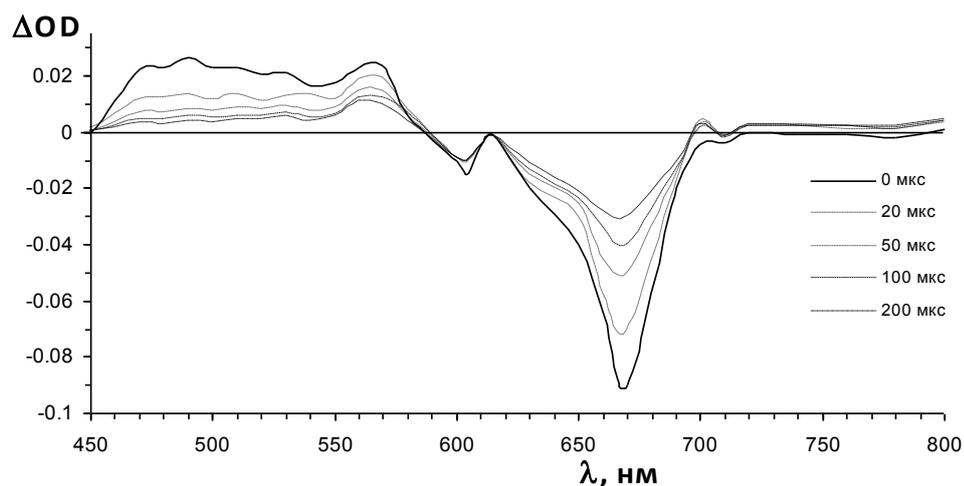


Рисунок 3.31. Дифференциальные спектры поглощения промежуточных продуктов, полученные при лазерном фотолизе растворов АІСІФц (10^{-5} М) в ДМФА в отсутствие кислорода через 0, 20, 50, 100 и 200 мкс после лазерного импульса.

Кинетика гибели $^3\text{AICIFc}$ в присутствии кислорода подчиняется закону первого порядка с константой скорости равной $3.3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Константа скорости дезактивации $^3\text{AICIFc}$ в растворе ДМФА молекулярным кислородом составляет $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (концентрация растворенного кислорода в ДМФА равной $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ [141]). Полученное значение соответствует величинам констант скорости дезактивации триплетных состояний органических молекул молекулярным

кислородом в различных растворителях (обычно $(2-5) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [142-143]), протекающего по механизму переноса энергии.

Известно, что дезактивация триплетных состояний фталоцианинов молекулярным кислородом осуществляется путем переноса энергии с образованием синглетного кислорода (квантовый выход $^1\text{O}_2$ согласно литературным данным может составлять 0.1-0.7 [120, 130]).

В растворах в отсутствие кислорода кинетика гибели $^3\text{AlClФц}$ подчиняется закону первого порядка с константой скорости $7.8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (рисунок 3.32). Полученная величина хорошо согласуется с временем жизни триплетного состояния ZnФц в ДМСО [145].

Импульсное фотовозбуждение водных растворов AlClФц на поверхности кремнезема в отсутствие кислорода приводит к возникновению промежуточных продуктов, характеризующихся спектром поглощения с двумя максимумами в области 465 нм и 720 нм (рисунок 3.33). Спектр поглощения этих промежуточных продуктов 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. По-видимому, этот промежуточный продукт является триплетным состоянием J-агрегатов на поверхности (T_J).

Кинетика гибели T_J подчиняется закону первого порядка с константой скорости в обескислороженных растворах около $2.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (рисунок 3.32) [146]. Следует отметить, что T_J не наблюдается в насыщенных воздухом растворах нанокремнезема. По-видимому, это можно объяснить за счет статического тушения T_J молекулярным кислородом, что возможно при наличии молекул O_2 , адсорбированных в непосредственной близости от агрегатов. Агрегирование органических молекул на силикатных поверхностях обычно протекает в области дефектов, где, по-видимому, концентрируются также молекулы кислорода.

При сравнении квантовых выходов T_M и T_J AlClФц видно, что выход триплетного состояния J-агрегатов на поверхности кремнезема меньше выхода триплетного состояния мономера в ДМФА. Аналогичная закономерность была обнаружена в растворах и приписана появлению процессов переноса заряда в

синглетных электронно-возбужденных состояниях J-агрегатов, конкурирующих с интеркомбинационной конверсией [120].

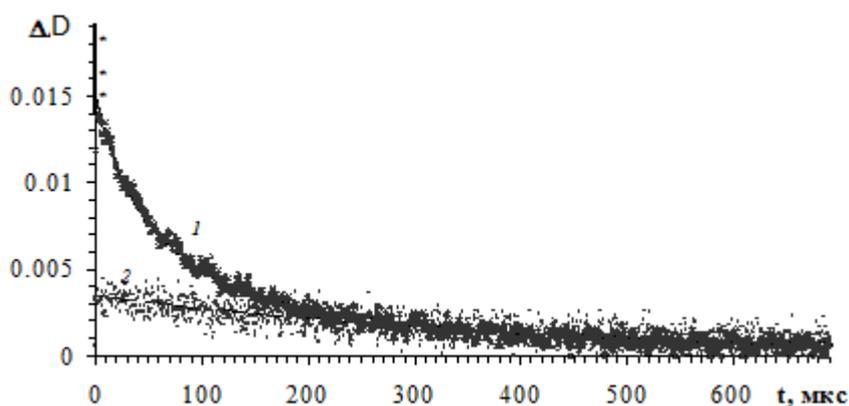


Рисунок 3.32. Кинетика гибели промежуточных продуктов, поглощающих при 500 нм, полученная при лазерном фотолизе растворов AlCl_3 (10^{-5} М) в ДМФА (1) и на поверхности кремнезема (2) в отсутствие кислорода. Линии – результат аппроксимации в рамках смешанной модели первого и второго порядка (1) и экспоненциальной модели (2).

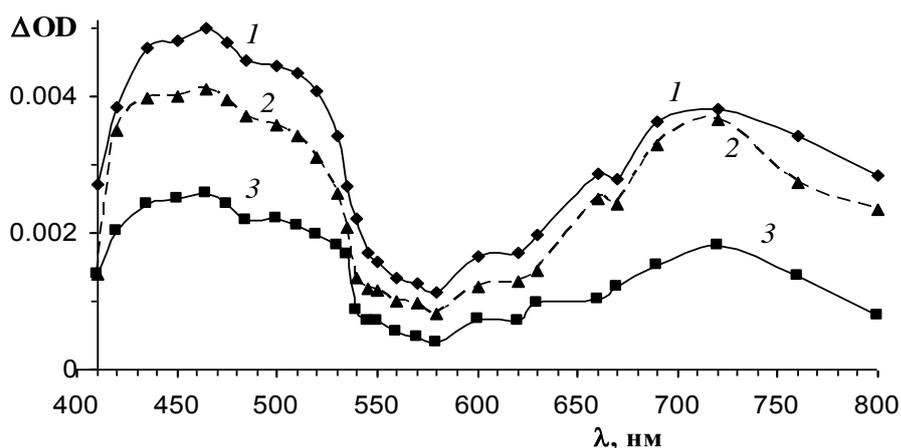


Рисунок 3.33. Дифференциальные спектры поглощения промежуточных продуктов, полученные при лазерном фотолизе растворов AlCl_3 (10^{-5} М) на поверхности кремнезема в отсутствие кислорода через 0 (1), 50 (2) и 200 мкс (3) после лазерного импульса.

При импульсном фотолизе ZnF_2 , нанесенного на поверхность частиц наноразмерного кремнезема, при аналогичных условиях генерация триплетных состояний не обнаруживается, вероятно, в связи с нахождением ZnF_2 в составе фотохимически неактивных H-агрегатов [135].

Таким образом, методом лазерного фотолиза AlCl_3 на поверхности нанокремнезема выявлено наличие триплетных состояний мономолекулярной формы и J-агрегатов AlCl_3 .

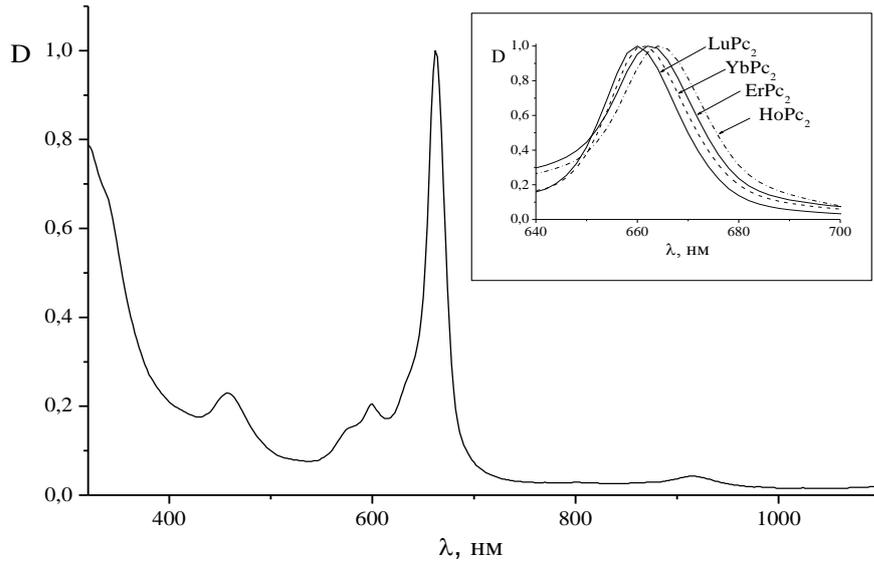
3.5. Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинатов лантанидов

Склонность комплексов фталоцианинов к молекулярной агрегации с образованием Н-агрегатов, а также к самосборке агрегатов других структурных типов определяется как природой заместителей в макрокольце, так и координационными свойствами металла-комплексообразователя. Двухпалубные комплексы РЗЭ можно рассматривать в качестве удобной структурной модели Н-агрегатов фталоцианинов. Вместе с тем, в отличие от Н-агрегатов фталоцианинов, для которых не наблюдается флуоресценция и генерация долгоживущих триплетных возбужденных состояний, для ряда двухпалубных лантанидных фталоцианинов была обнаружена молекулярная и ионная люминесценция [74].

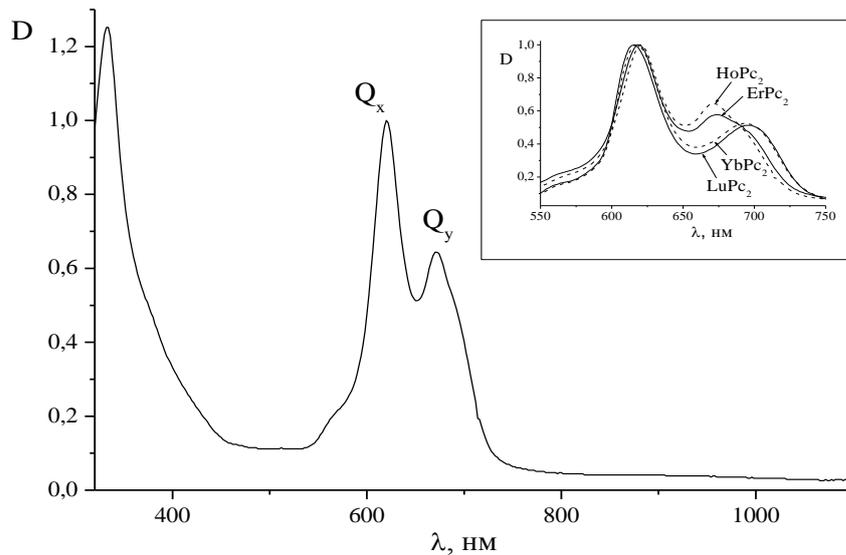
Были определены свойства двухпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов ($L_n\text{Фц}_2$, $L_n = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в многокомпонентных водных системах в зависимости от природы лантанида и строения солубилизатора, а также выявлены возможности практического применения полученных данных [147].

На рисунке 3.34 представлены спектры поглощения растворов HoФц_2 , ErФц_2 , YbФц_2 , LuФц_2 в хлороформе и диметилфломамиде. Вид спектров растворов $L_n\text{Фц}_2$ в хлороформе (рисунок 3.34а) свидетельствует о нейтральной монорадикальной форме $[(\text{Фц}^{2-})L_n^{3+}(\text{Фц}^-)]^{\bullet 0}$ металлокомплексов и характеризуется Q-полосой с $\lambda_{\text{max}} = 660\text{-}664$ нм и поглощением меньшей интенсивности с $\lambda_{\text{max}} = 458\text{-}466$ нм. Полоса поглощения в этой области свидетельствует о наличии неспаренного электрона в молекуле и отвечает за электронный переход с уровня, находящегося ниже ВЗМО, на однократно заполненную π -связывающую орбиталь [148-150]. Широкая малоинтенсивная полоса вблизи 920 нм соответствует обменному донорно-акцепторному взаимодействию между анионом Фц^{2-} и анион-радикалом $\text{Фц}^{\bullet -}$ [150-152]. Полосы в областях 500 и 900 нм, связанные с наличием неспаренного электрона, являются надежными реперами нейтральной формы $[(\text{Фц}^{2-})L_n^{3+}(\text{Фц}^-)]^{\bullet 0}$ и могут быть использованы для оценки ее содержания в многокомпонентных системах. При переходе от лютеция к гольмию для растворов дифталоцианинов в хлороформе наблюдается небольшой батохромный сдвиг Q-полосы с увеличением радиуса металла-комплексообразователя.

В отличие от растворов CHCl_3 в растворах ДМФА комплексы существуют в анионной форме $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})]^-$ (рисунок 3.34б). 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. Как видно из рисунка 3.34б, с увеличением ионного радиуса лантанида происходит сдвиг Q_x -полосы в длинноволновую область, в то время как Q_y -полоса смещается гипсохромно.



a



б

Рисунок 3.34. Электронные спектры ErPh_2 в CHCl_3 (*a*) и HoPh_2 в ДМФА (*б*).

На следующем этапе был проведен сравнительный анализ электронных спектров водных растворов супрамолекулярных комплексов двухпалубных лантанидных фталоцианинов, которые вводились в смесь в виде раствора в анионной форме в ДМФА. В качестве солубилизаторов были использованы белки, полимеры, мицеллы и наночастицы кремнезема.

С ростом концентрации дифталоцианинов в составе супрамолекулярных комплексов наблюдалось соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера и постоянство положения всех полос поглощения $\text{Ln}\Phi\text{c}_2$. В растворах биополимера хитозана и полимеров ПВП, ПЭГ, ПДДА наблюдается полное или частичное окисление исходной анионной формы металлокомплекса. Спектральные изменения, наблюдаемые в результате окисления анионной формы двухпалубного фталоцианина в составе супрамолекулярного комплекса, представлены на рисунке 3.35 на примере комплекса $\text{Yb}\Phi\text{c}_2$ с хитозаном. Аналогичное поведение выявлено для металлокомплексов в составе анионных мицелл ДСН. В ряду $\text{Ho}\Phi\text{c}_2$, $\text{Er}\Phi\text{c}_2$, $\text{Yb}\Phi\text{c}_2$, $\text{Lu}\Phi\text{c}_2$ отмечено увеличение способности к окислению. Относительное содержание нейтральной радикальной формы $[(\Phi\text{c}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{c}^-)]^{\bullet 0}$ в комплексе лютеция зависит от концентрации металлокомплекса и максимально составляет 60%. Дифталоцианин гольмия в супрамолекулярных комплексах, напротив, представлен анионной формой $[(\Phi\text{c}^{2-})\text{Ho}^{3+}(\Phi\text{c}^{2-})]^-$ не менее чем на 85%. Наблюдаемое в ряду $\text{Ho}\Phi\text{c}_2$, $\text{Er}\Phi\text{c}_2$, $\text{Yb}\Phi\text{c}_2$, $\text{Lu}\Phi\text{c}_2$ различие в склонности к окислению коррелирует с потенциалом окисления этих металлокомплексов [153]. В случае мицеллярной системы катионного ЦТАБ лантанидные дифталоцианины сохраняют преимущественно анионную форму. Важно отметить, что удаление кислорода из растворов супрамолекулярных комплексов $\text{Ln}\Phi\text{c}_2$ не оказывает влияния на процентное соотношение их анионной и нейтральной форм, тогда как добавление азотной кислоты или гидразина-гидрата мгновенно и количественно переводит металлокомплексы соответственно в нейтральную и анионную формы.

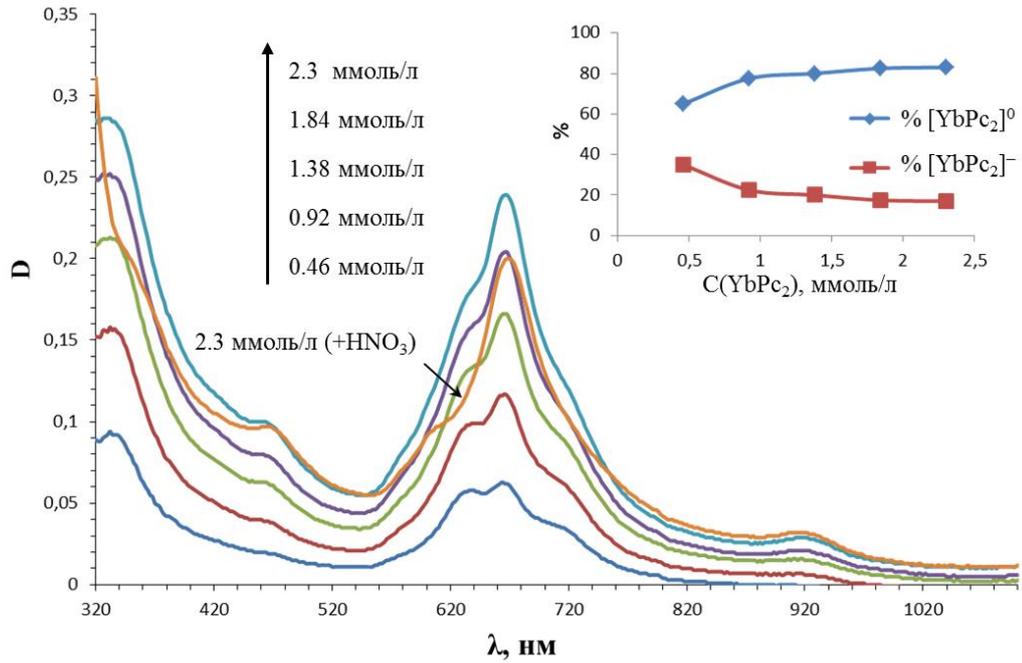


Рисунок 3.35. Электронные спектры поглощения YbPh_2C_2 в супрамолекулярных комплексах с хитозаном в воде, зарегистрированные при различных концентрациях дифталоцианина. На вставке показано соотношение нейтральной монорадикальной и анионной форм YbPh_2C_2 (в мольных %) в зависимости от его концентрации.

В супрамолекулярных системах в воде также наблюдается корреляция положения максимумов Q-полос в электронных спектрах с ионным радиусом лантанида [154]. В таблице 3.4 приведены спектральные характеристики растворов исследованных комплексов LuPh_2C_2 , YbPh_2C_2 , ErPh_2C_2 и HoPh_2C_2 в многокомпонентных системах.

Таблица 3.4. Зависимость положения Q-полос поглощения растворов LnPh_2C_2 в супрамолекулярных комплексах от ионного радиуса (R) металла.

Ln	R иона (Å) [148, 155]	λ , нм								
		ДМФА		CHCl_3	ЦТАБ		ДСН	ПВП	ПЭГ	ПДДА
		Q_x	Q_y		Q_x	Q_y				
Lu	0.975	616	693	660	616	708	660	662	664	661
Yb	0.99	618	692	662	620	706	661	662	664	662
Er	1.05	619	674	663	624	688	662	663	663	663
Ho	1.10	620	671	664	626	674	672	632 (Q_x) 676 (Q_y)	636 (Q_x) 670 (Q_y)	673

Специфическое поведение дифталоцианиновых комплексов позволяет считать их перспективными веществами для разработки сенсорных устройств для определения различных соединений. Таким образом, показано, что все двухпалубные фталоцианиновые комплексы в растворах находятся в нейтральной монарадикальной форме в хлороформе и в анионной форме в диметилформамиде. В многокомпонентных системах наблюдается частичный или полный переход анионной формы дифталоцианинов в нейтральную, за исключением мицеллярной системы ЦТАБ. Установлена корреляция между положением максимумов Q-полос двухпалубных фталоцианинов и ионным радиусом металла-комплексобразователя.

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

4.1.1. Фотофизические свойства хлорофилла в органических растворителях близкой природы (гомологических рядах).

Спектральные свойства хлорофилла *a* в различных растворителях существенно зависят от их координирующей способности [156, 157]. Сопоставление спектров Хл в растворителях ряда алканов указывает на постоянство положения максимумов и практически полную идентичность формы спектров во всех гомологах, особенно в области Q-полосы, что подтверждает отсутствие взаимодействия Хл с некоординирующими растворителями по атому металла (рисунок 4.1).

При сопоставлении спектральных параметров Хл в нормальных алканах, имеющих близкие значения полярности и поляризуемости, отмечается близость всех спектральных параметров (таблица 4.1).

В ряду хлорорганических растворителей наблюдается монотонный рост коэффициента экстинкции в обоих максимумах поглощения по мере увеличения числа замещенных атомов водорода и снижения полярности растворителя.

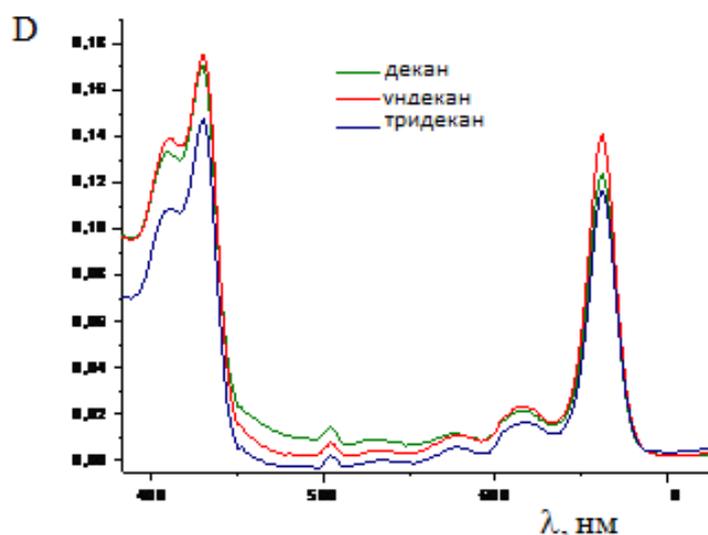


Рисунок 4.1. Электронные спектры Хл ($1.5 \cdot 10^{-6}$ М) в алканах.

Таблица 4.1. Спектральные параметры Хл в алканах.

Растворитель	λ_B , нм	ϵ_B , М ⁻¹ см ⁻¹	λ_Q , нм	ϵ_Q , М ⁻¹ см ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, см ⁻¹	f	$\tau_0 \cdot 10^8$, с
Гексан	428	101500	660	83400	413	0.15	4.4
Циклогексан	430	103600	662	85300	411	0.15	4.4
Гептан	430	108700	660	90500	413	0.16	4.1
Октан	430	103400	662	86600	411	0.15	4.3
Изооктан	428	109800	660	89900	413	0.16	4.1
Декан	430	112700	660	92400	413	0.16	4.0
Ундекан	430	99600	662	85100	411	0.15	4.4
Тридекан	430	103800	662	86600	411	0.15	4.3
Тетрадекан	430	103800	662	86800	411	0.15	4.3

Электронные спектры в хлороформе и CCl_4 демонстрируют сходство в области полосы $S_0 \rightarrow S_1$ (В-полосы), но при этом существенно различаются в районе Q-полосы за счет различия в значениях функции полярности обоих растворителей и дипольного момента их молекул (рисунок 4.2).

Электронные спектры Хл (таблица 4.2) в ароматических углеводородах характеризуются постоянством полуширины и положения максимумов вне зависимости от полярности растворителя, а также близкой формой спектра в области Q-полосы, характерной для случаев отсутствия взаимодействия между

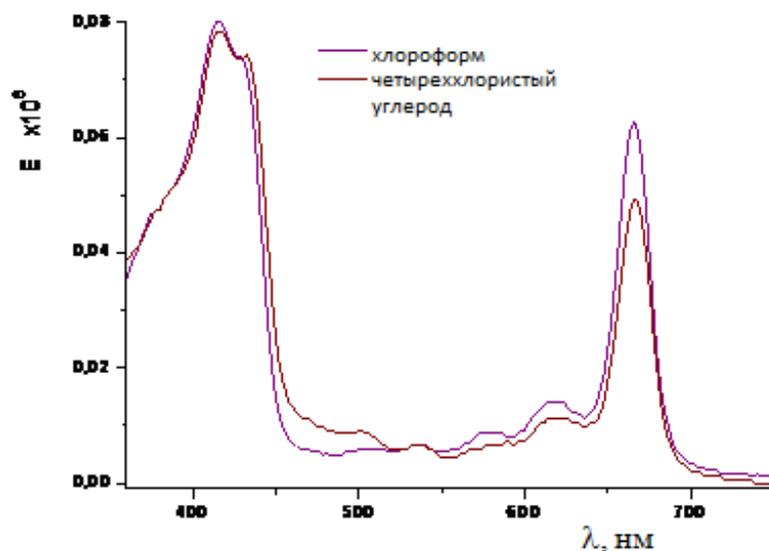
Рисунок 4.2. Электронные спектры Хл ($0.8 \cdot 10^{-6}$ М) в хлороформе и CCl_4 .

Таблица 4.2. Спектральные параметры Хл в аренах.

Растворитель	Y	P	λ_B , нм	$\lg \epsilon_B$	λ_Q , нм	$\lg \epsilon_Q$	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$, см^{-1}	f	$\tau_0 \cdot 10^8$, с
Бензол	0.225	0.228	432	5.0	664	4.9	452	0.16	4.1
Хлорбензол	0.377	0.234	432	5.0	666	4.9	452	0.15	4.5
Толуол	0.232	0.226	432	5.0	665	4.9	452	0.17	3.9
<i>o</i> -Ксилол	0.229	0.229	432	5.0	666	4.8	452	0.14	4.9
Кумол	0.240	0.225	432	5.0	664	4.8	452	0.13	5.3
Псевдокумол	0.240	0.227	432	4.9	664	4.8	452	0.11	5.9

молекулами некоординирующего растворителя с центральным атомом металла. В области полосы Соре положение максимума совпадает для гомологов бензола, однако спектр в самом бензоле отличается большой полушириной полосы поглощения. Однако, несмотря на существенное различие в форме В-полосы, отчетливо прослеживается тенденция к повышению доли ее длинноволновой компоненты с ростом числа заместителей в бензольном кольце.

В гомологическом ряду простых эфиров для первых трех представителей отмечается линейная зависимость между значениями функции поляризуемости, молярного коэффициента экстинкции (рисунок 4.3) и силы осциллятора спектрального перехода Q-полосы Хл.

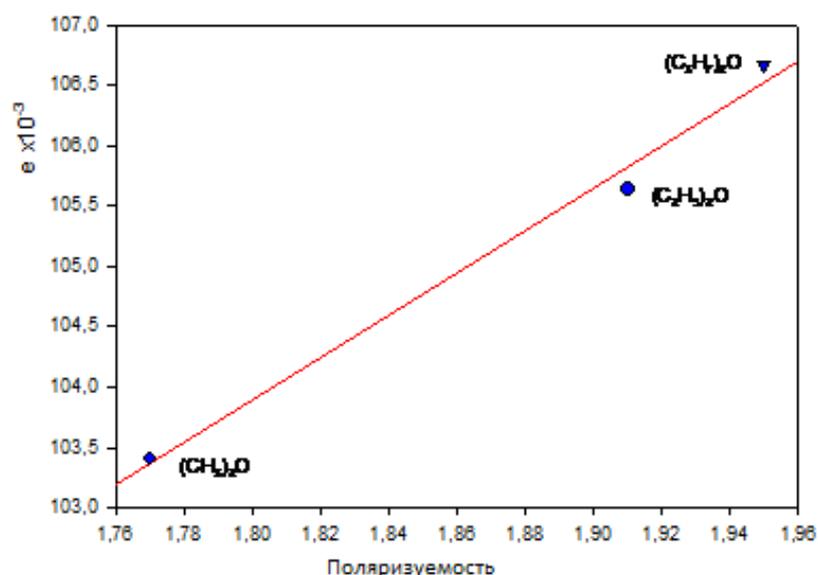


Рисунок 4.3. Зависимость коэффициента молярной экстинкции ($\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$) в Q-полосе электронного спектра Хл от поляризуемости для ряда простых эфиров.

При сравнении электронных спектров Хл в спиртах C_1-C_5 максимальное значение экстинкции характерно для низших гомологов, однако в данной серии заметно выделяется вторичный спирт с минимальной полушириной и максимальной экстинкцией полосы в спектре. Данные для серии спиртов характеризуются разбросом значений спектральных параметров и иллюстрируют зависимость последних от структуры молекул растворителя и распределения электронной плотности в них (таблица 4.3, рисунок 4.4).

Таблица 4.3. Спектральные и фотофизические свойства Хл в спиртах.

Растворитель	Y	P	λ_B , нм	ϵ_B , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_Q , нм	ϵ_Q , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, cm^{-1}	f	$\tau_0 \cdot 10^8$, с
Метанол	0.913	0.203	410	100400	664	66800	570	0.16	4.0
Этанол	0.890	0.221	412	97900	664	71600	594	0.18	3.6
Пропанол-1	0.464	0.186	414	91000	665	62500	543	0.15	4.6
Бутанол-1	0.459	0.195	414	66700	665	54900	543	0.13	5.2
Бутанол-2	0.456	0.194	414	86100	664	70800	499	0.15	4.4
Изобутиловый спирт	0.890	0,240	414	76800	665	57300	635	0.16	4.3
Изоамиловый спирт	0.820	0.246	415	68600	665	57100	543	0.13	5.0

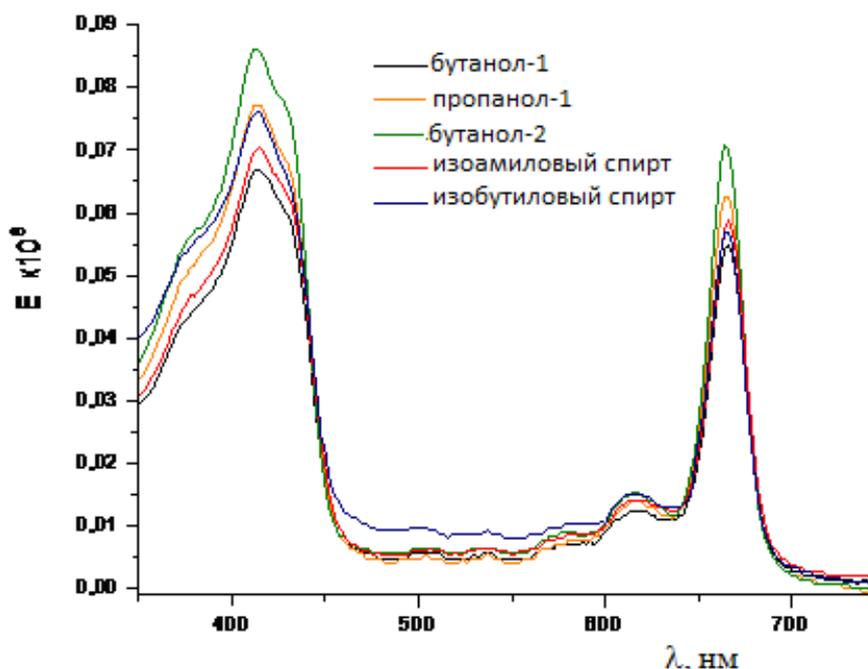


Рисунок 4.4. Электронные спектры Хл в предельных одноатомных спиртах.

Сопоставление электронных спектров Хл в серии изомеров бутилового спирта (таблица 4.3, рисунок 4.4) показывает относительное повышение экстинкции в области Q-полосы в случае 2-бутанола, что объясняется более прочной экстраординацией его молекул, обусловленной большей нуклеофильностью гидроксильной группы вторичного спирта за счет положительного индуктивного эффекта двух алкильных заместителей.

Также в гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов наблюдается снижение коэффициента молярной экстинкции для В-полосы с увеличением числа атомов углерода в молекуле, что видно из графика, представленного на рисунке 4.5.

Из распределения значений ϵ_B , ϵ_Q и полуширины красного максимума поглощения $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ в зависимости от полярности (Y) и поляризуемости (P) растворителей (рисунки 4.6 и 4.7) и неизменности λ_Q можно сделать вывод о том, что взаимодействие спиртов с молекулой Хл происходит преимущественно по механизму специфической сольватации, прежде всего за счет координации с участием иона магния.

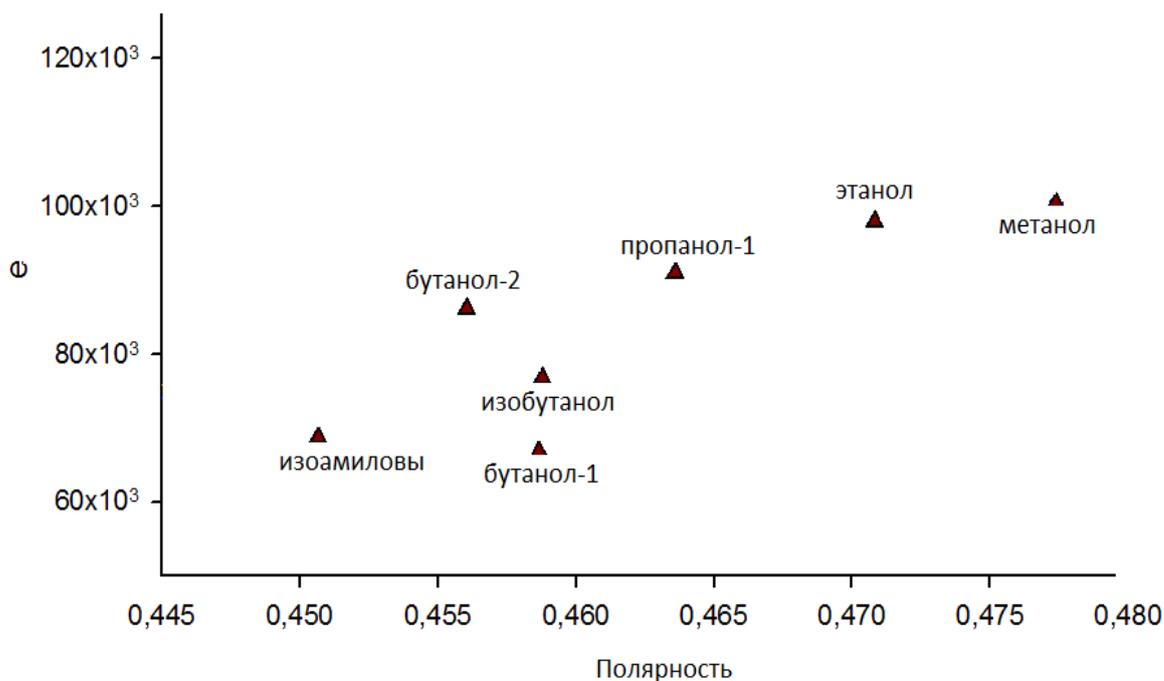


Рисунок 4.5. Зависимость коэффициента молярной экстинкции ($M^{-1}cm^{-1}$) в полосе Sore электронного спектра Хл от функции полярности растворителя для серии предельных одноатомных спиртов.

При сравнении электронных спектров Хл в парах растворителей близкой природы (хлороформ/ CCl_4 и ДМФА/ДМСО) наблюдается практически полная идентичность формы спектра в обеих полосах.

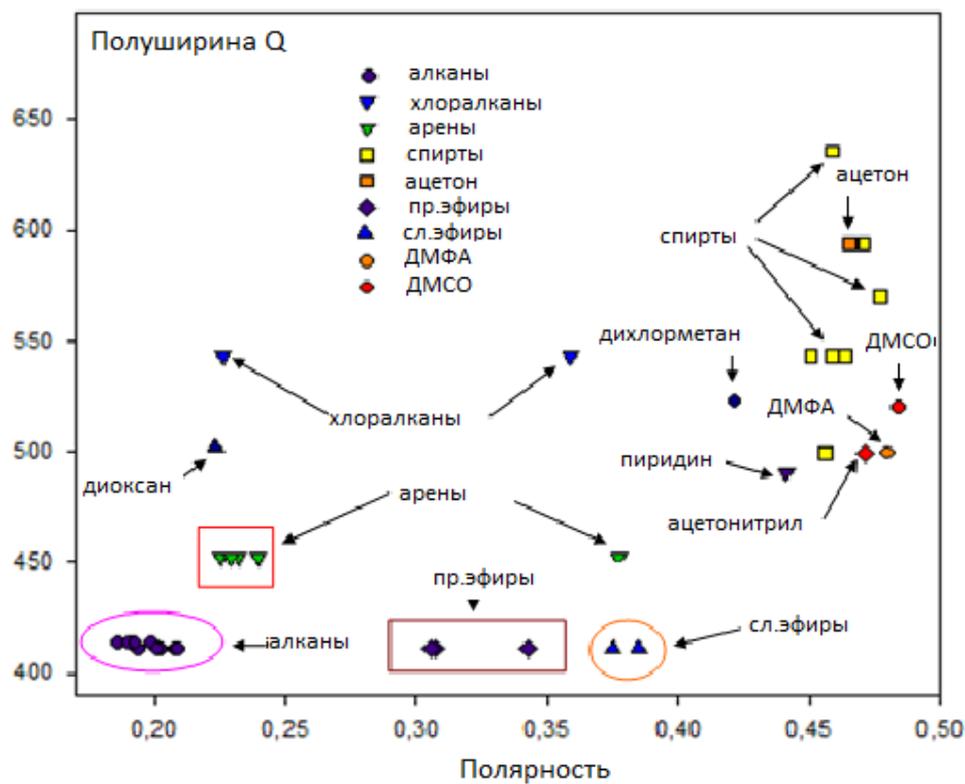


Рисунок 4.6. Зависимость полуширины Q-полосы (см⁻¹) в электронном спектре Хл от функции полярности для различных классов растворителей.

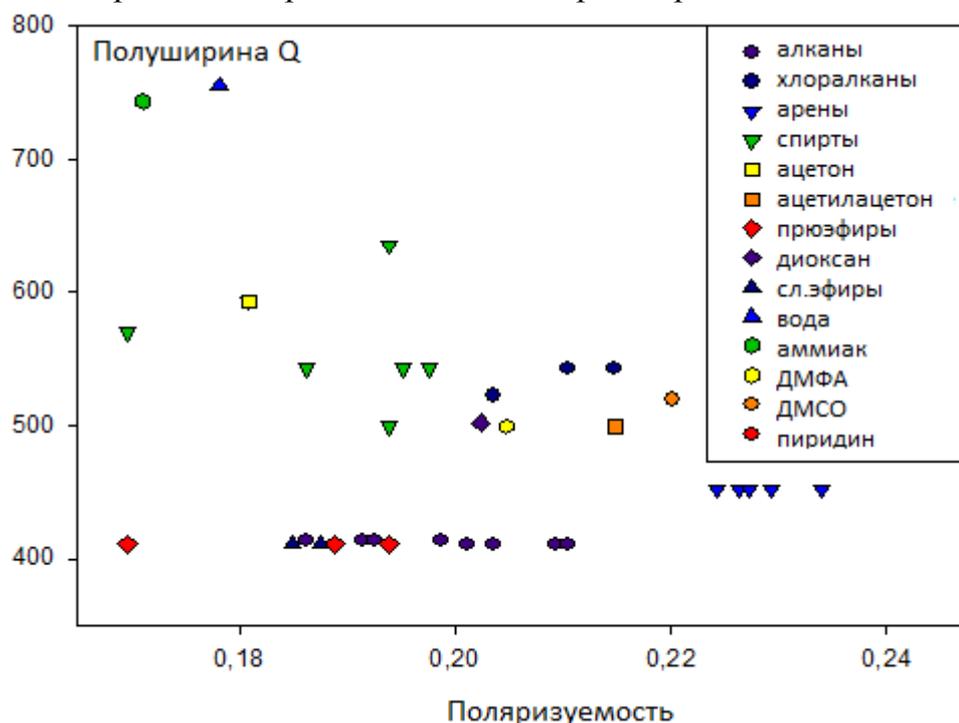


Рисунок 4.7. Зависимость полуширины Q-полосы (см⁻¹) в электронном спектре Хл от функции поляризуемости для различных растворителей.

Таким образом, наибольшее влияние на форму и положение пиков в электронном спектре Хл оказывают растворители с большой координирующей способностью за счет возможности аксиальной координации по атому металла. К данной группе растворителей помимо спиртов относятся ДМСО, ДМФА, ТГФ, 1,4-диоксан и пиридин. Электронный спектр Хл в пиридине отличается максимальным значением экстинкции и батохромным смещением обоих максимумов поглощения на 10-12 нм относительно инертных растворителей типа алканов. При этом в отличие от Хл в водных системах, имеющего схожее положение красного максимума, в спектре Хл в пиридине сохраняется значение полуширины и отмечается аномально высокая экстинкция, свидетельствующая об интенсивной специфической сольватации хромофора. Характерным отличием спектра Хл в пиридине от других систем является структура его Q_x -полосы, показывающая преобладание гексакоординированной формы металлокомплекса над пентакоординированной (рисунок 4.8).

Корреляционные зависимости между спектральными параметрами хлорофилла и характеристическими функциями растворителей, такими как полярность и поляризуемость позволяют установить природу межмолекулярного взаимодействия в процессе сольватации.

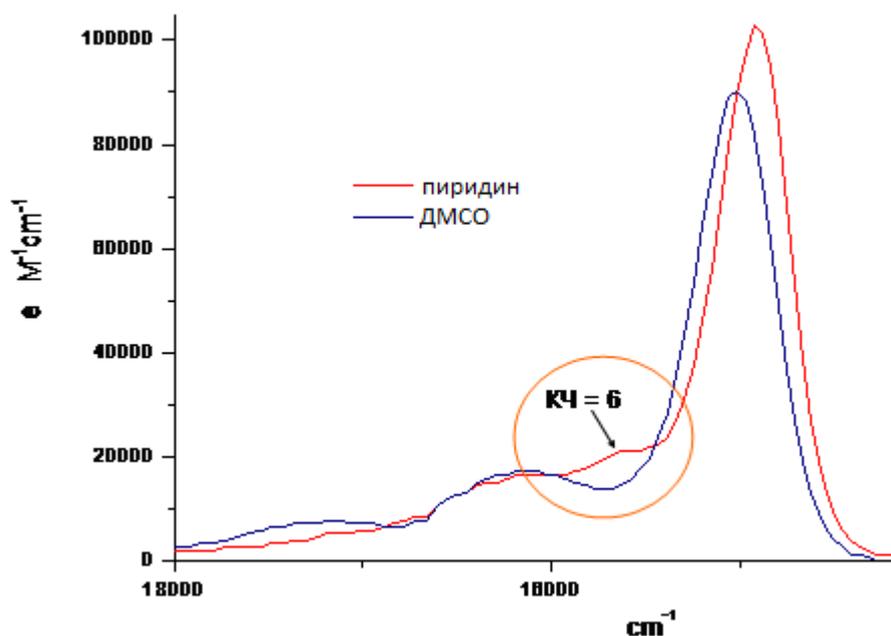


Рисунок 4.8. Электронные спектры Хл в координирующих растворителях пиридине и ДМСО.

Как видно из карты распределения полуширин Q-полосы по значениям функции полярности растворителей (рисунок 4.6), для большинства растворителей малой и средней полярности наблюдается постоянное значение полуширины пика поглощения в пределах гомологического ряда (алканы, галогеналканы, ароматические углеводороды, простые и сложные эфиры), что указывает на преобладание неспецифической сольватации в процессе взаимодействия. В случае полярных и координирующих растворителей данная зависимость нарушается (спирты, кетоны). При этом растворители различных классов с высокой нуклеофильностью обладают близкими значениями полуширины Q-полосы в узком диапазоне волновых чисел от 490 до 500 см⁻¹. В эту группу входят такие растворители как пиридин, диоксан, ДМФА, ацетилацетон и 2-бутанол. Максимальное различие в соотношении экстинкции Q- и В-полос в спектрах характерно для растворов Хл в ССl₄, сложных эфирах, спиртах.

Аналогичная карта распределения полуширины красного максимума по значениям функции поляризуемости растворителей подтверждает эффект близости значений полуширины пика и пропорциональных ей параметров для некоординирующих растворителей (рисунок 4.7).

4.1.2. Спектральные параметры хлорофилла в многокомпонентных системах.

Наиболее интересным с точки зрения биомиметических исследований является установление природы межмолекулярных взаимодействия молекул хлорофилла в многокомпонентных системах, к которым относятся мицеллярные растворы ПАВ и коллоидные растворы ряда полиэлектролитов, в том числе биомакромолекул.

В мицеллах ПАВ различной природы электронные спектры Хл имеют близкую форму, однако существенно различаются значением экстинкции в Q-полосе поглощения, расположенной вблизи 670 нм, а также демонстрируют преобладание длинноволновой компоненты В-полосы в случае мицелл нейтрального ПАВ (ТХ-100) в отличие от мицеллярных растворов ионогенных ПАВ (ДСН, ЦТАБ) [156, 157]. Также во всех мицеллярных растворах Хл происходит увеличение экстинкции в области Q-полосы относительно спектров в водной среде, связанное с взаимодействием между центральным ионом магния и поверхностными заряженными группами мицелл. При этом наибольший эффект

наблюдается в случае ЦТАБ и ТХ-100, в то время в анионном ПАВ (ДСН) наблюдается сравнительно низкий коэффициент молярной экстинкции и завышенная полуширина Q-полосы (рисунок 4.9, таблица 4.4). Аналогичное распределение экстинкции в Q-полосе характерно и для спиртовых растворов ПАВ, однако их Q-максимумы поглощения находятся ниже по сравнению с чистым растворителем (рисунок 4.10, таблица 4.4).

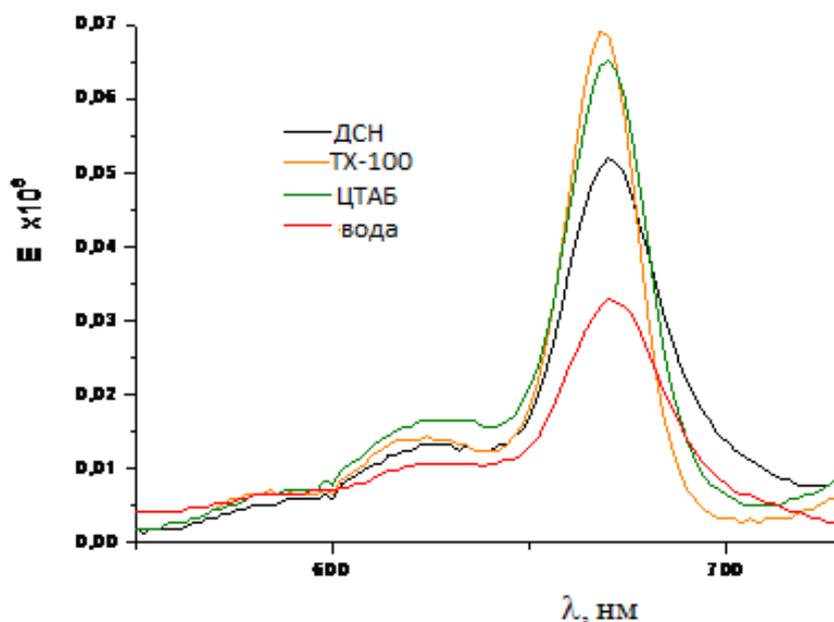


Рисунок 4.9. Сравнение электронных спектров поглощения Хл ($1.5 \cdot 10^{-6} \text{M}$) в водных мицеллярных растворах ПАВ.

При переходе от водных растворов ПАВ к спиртовом (с учетом изменения значения ККМ) для нейтрального ТХ-100 отмечается небольшое гипсохромное смещение красного максимума поглощения и исчезновение поглощения в области 630-640 нм, характерного для гексакоординированной формы Хл в комплексе с молекулами воды. При этом в области Сорс наблюдалось изменение соотношения экстинкции для V_x - и V_y -полос с преобладанием более коротковолнового пика в спиртовом и более длинноволнового в водном растворе. Для катионного ЦТАБ спектры также характеризуются гипсохромным смещением в красной области у спиртового раствора относительно водного, однако в полосе Сорс в спиртовом растворе ЦТАБ резко возрастает доля коротковолновой компоненты В-полосы, что свидетельствует об изменении энергии первого возбужденного состояния молекулы. Для анионного ДСН подобное сравнение не производилось ввиду малой его растворимости в спирте и ацетоне.

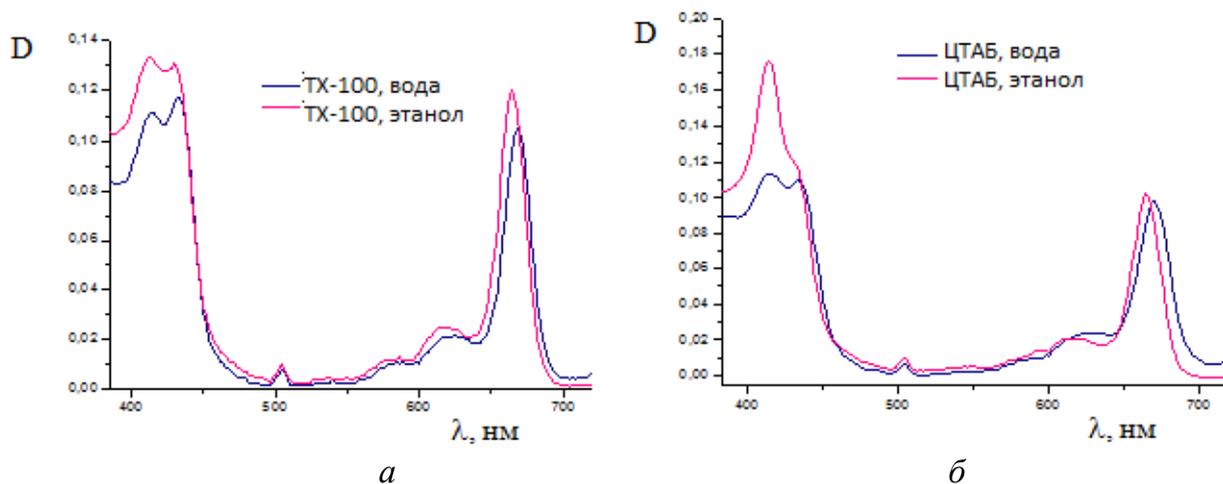


Рисунок 4.10. Сравнение электронных спектров Хл ($1.5 \cdot 10^{-6}$ М) в водных и спиртовых растворах TX-100 (а) и ЦТАБ (б).

Обнаруженные спектральные различия могут быть обусловлены различной координирующей способностью растворителей по отношению к катиону металла, а также различной плотностью и структурой образующихся мицелл.

Электронные спектры Хл в водных растворах различных полиэлектролитов (ПВП, ПЭГ) и биомакромолекул (БСА, ПХ) имеют одинаковую форму и характеризуются максимумом Q-полосы поглощения при 670 нм, типичным для гидратированной формы Хл. Однако различие экстинкции в Q-полосе свидетельствует о возможной координации молекул Хл с гидрофильными фрагментами полимерных цепей через ион магния (рисунок 4.11, таблица 4.4).

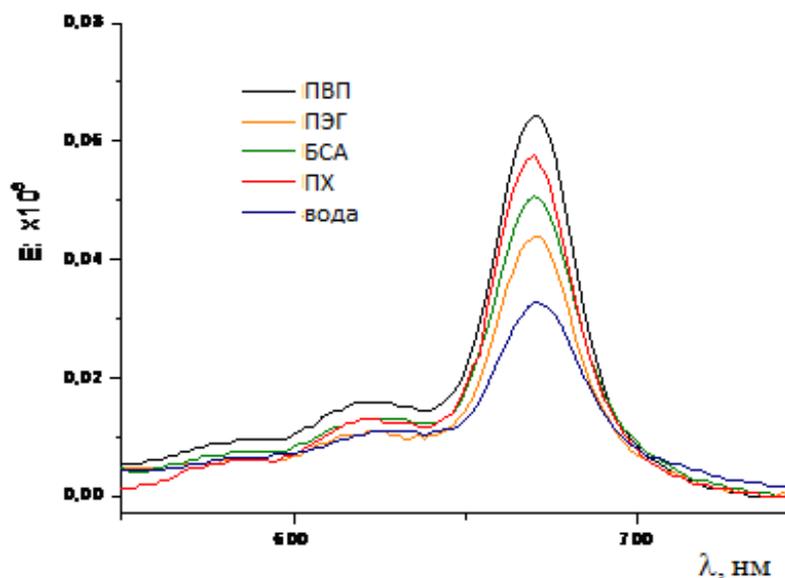


Рисунок 4.11. Электронные спектры Хл ($1.4 \cdot 10^{-6}$ М) в водных растворах полиэлектролитов и белков.

Таблица 4.4. Сопоставление параметров электронных спектров Хл в растворах различных ПАВ, полиэлектролитов и биомакромолекул.

Система	λ_Q , нм	$\varepsilon_Q, M^{-1}c^{-1}$	λ_B , нм	$\varepsilon_B, M^{-1}c^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, cm^{-1}	f	$\tau_0 \cdot 10^8$, с
ЦТАБ (вода)	415	74300	670	64500	581	0.16	4.2
ЦТАБ (спирт)	414	115700	664	67100	545	0.16	4.2
ТХ-100 (вода)	414	74100	669	68400	493	0.15	4.6
ТХ-100 (спирт)	413	86200	664	77600	455	0.15	4.4
ДСН (вода)	416	67800	670	51300	732	0.16	4.2
ПВП	417	86100	670	64600	603	0.17	4.0
ПЭГ	415	64600	670	43800	669	0.13	5.4
ПХ	430	70800	670	58300	671	0.17	4.0
БСА	416	72900	670	51400	713	0.16	4.3

Спектральные свойства Хл в сериях органических растворителей и многокомпонентных системах указывают на образование комплексов в случае координирующих растворителей и водных систем. В то же время не наблюдается образование агрегированных форм, имеющих характерные полосы поглощения в электронных спектрах.

4.1.3. Агрегация хлорина e_6 в многокомпонентных системах.

В отличие от Хл его аналоги, не имеющие длинных аликильных заместителей, склонны к агрегации в многокомпонентных системах. Так, в молекуле хлорина e_6 (Хеб) содержатся три карбоксильные группы, что вносит существенный вклад в агрегационное поведение тетрапиррола, зависящее от рН среды [158]. В воде при рН 6.4 Хеб имеет электронный спектр, являющийся суперпозицией спектров мономеров и агрегатов (рисунок 4.12). В области полосы Сорс наблюдается интенсивное поглощение при 410 нм, отвечающее мономолекулярной форме Хеб, и плечо при 430 нм, относящееся к поглощению агрегатов Хеб [31]. В области Q-полосы также наблюдается два максимума, относящиеся к мономолекулярной форме Хеб, при 660 нм, и его агрегатам – при 645 нм. Поскольку полоса поглощения агрегатов имеет гипсохромный сдвиг относительно полосы мономолекулярной формы, можно сделать вывод, что образующиеся в воде

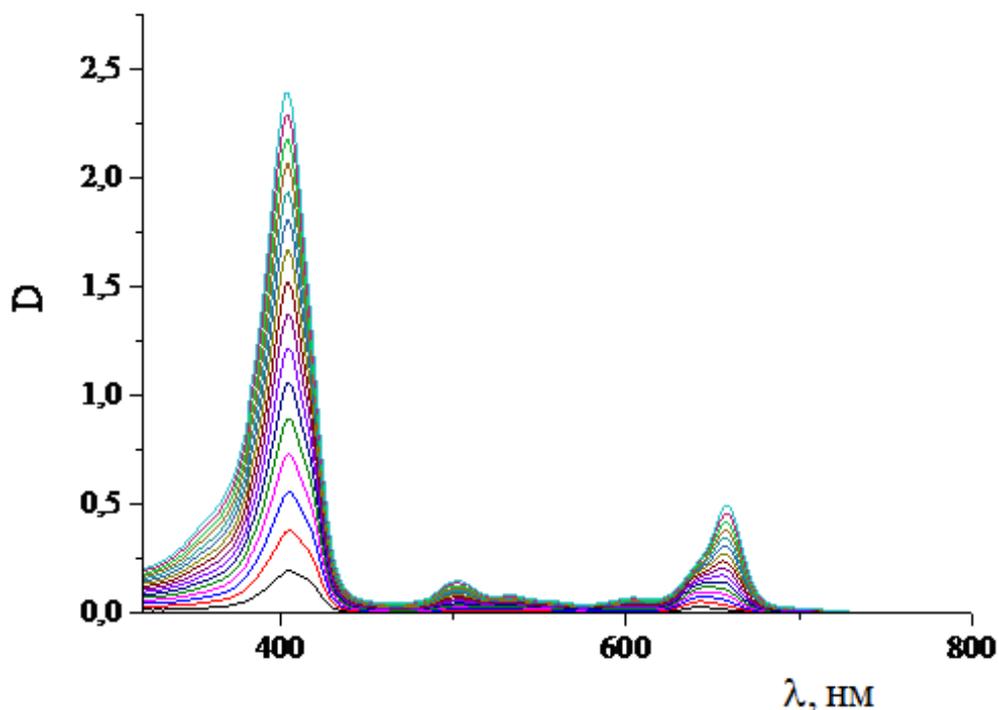


Рисунок 4.12. Электронные спектры Хеб ($1.4 \cdot 10^{-6}$ - $2.0 \cdot 10^{-5}$ М) в H_2O .

агрегаты близки к Н-типу структур. Агрегаты такой структуры не обладают фотохимической активностью в отношении кислорода, и образование их в растворах и микрогетерогенных средах является нежелательным фактором.

В многокомпонентных системах агрегационные свойства Хеб проявляются по-разному [158]. Так, в ПМГК удается стабилизировать исключительно мономолекулярную форму Хеб (рисунок 4.13). Такие супрамолекулярные структуры, следовательно, представляют интерес для дальнейшего определения их активности в отношении генерации синглетного кислорода. В то же время в комплексах с ПВП наблюдается поглощение как мономолекулярной, так и агрегированной форм Хеб (рисунок 4.14).

Наличие карбоксильных групп, делающих агрегацию мономолекулярной форме Хеб чувствительной к рН, позволяет выявлять различие в поведении тетрапиррола в составе систем с надмолекулярным порядком. Так, в составе катионного детергента ЦТАБ мономолекулярной форме Хеб вне зависимости от

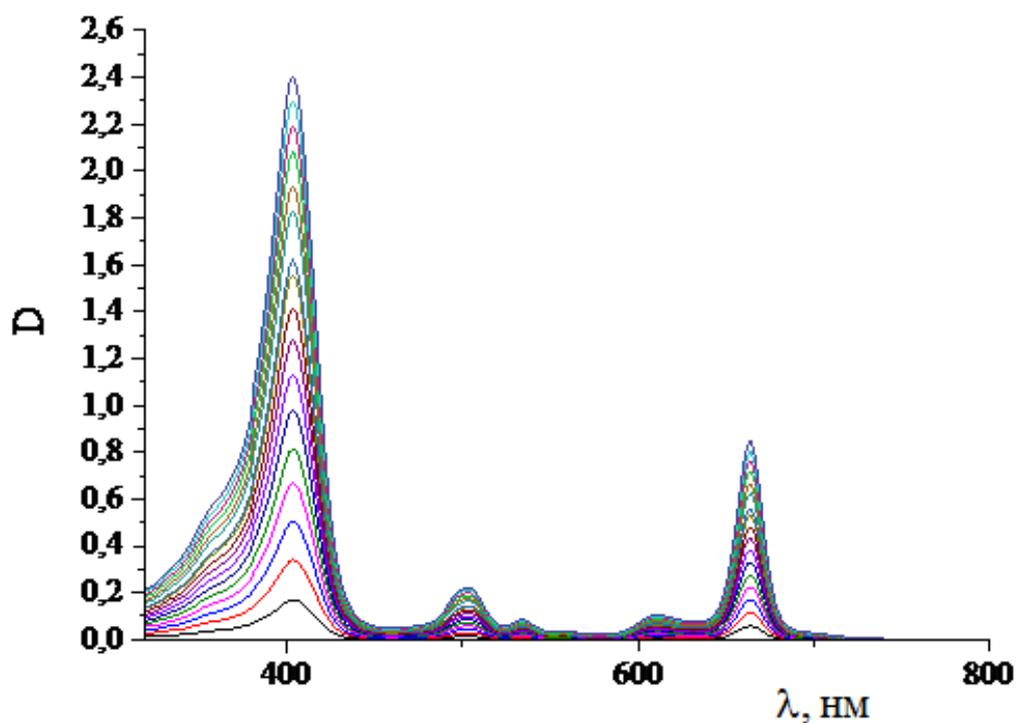


Рисунок 4.13. Электронные спектры Хе6 ($1.4 \cdot 10^{-6}$ - $2.0 \cdot 10^{-5}$ М) в 1%-ном водном растворе ПМГК.

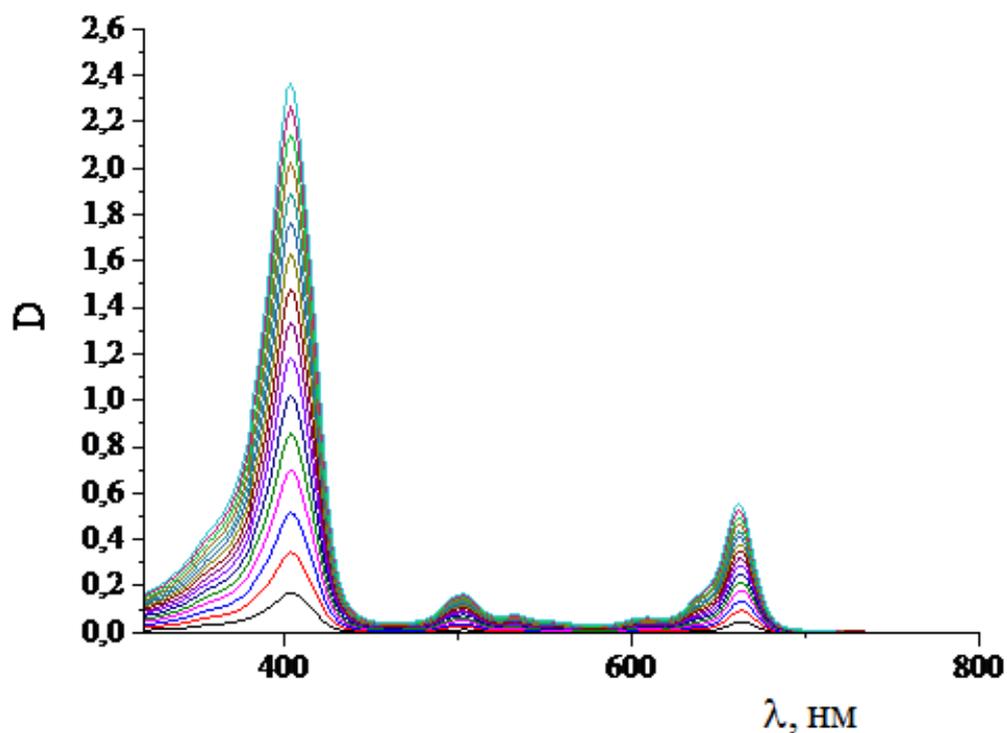


Рисунок 4.14. Электронные спектры Хе6 ($1.4 \cdot 10^{-6}$ - $2.0 \cdot 10^{-5}$ М) в 2%-ном водном растворе ПВП.

кислотности среды представлен мономолекулярной формой (рисунок 4.15а). В мицеллах анионогенного ДСН мономолекулярной форме Хеб агрегирует при снижении рН, когда карбоксильные группы протонированы (рисунок 4.15б). Кроме варьирования рН среды диссоциации агрегатов Хеб удается достичь введением поликатионов. На примере комплексов Хеб со спермином (рисунок 4.16) показано,

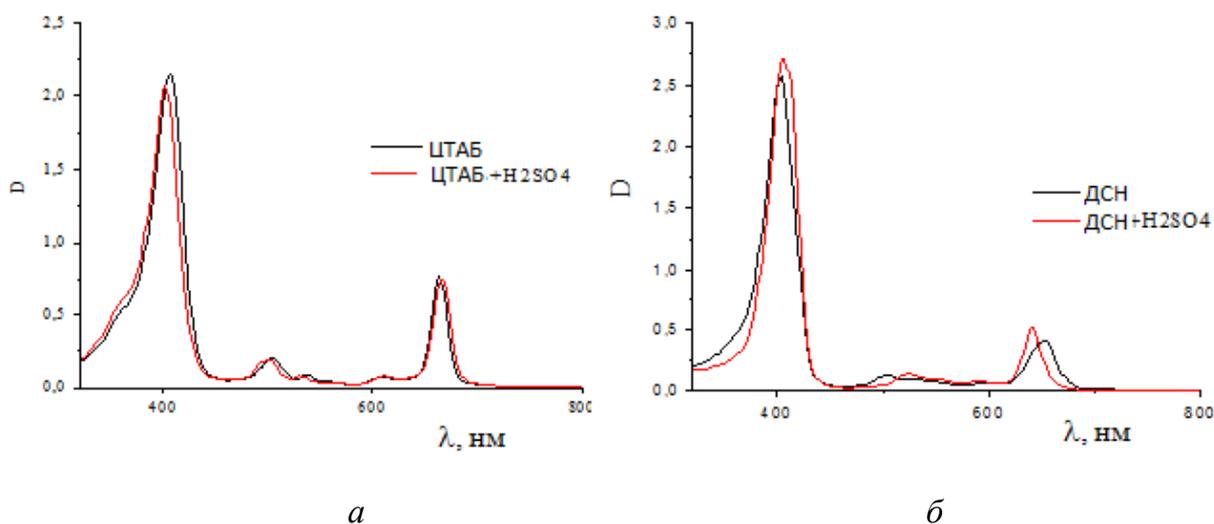


Рисунок 4.15. Электронные спектры Хеб ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) в мицеллярных растворах ЦТАБ (а) и ДСН (б) в нейтральной и кислой средах.

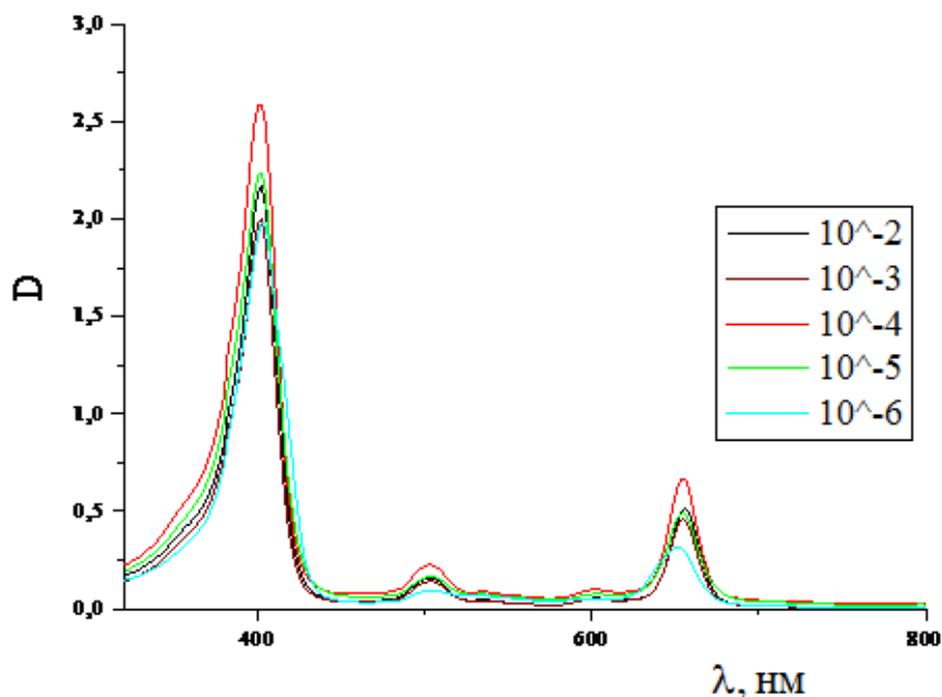


Рисунок 4.16. Электронные спектры Хеб ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) в водном растворе спермина ($1.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.0 \cdot 10^{-2}$ М).

что при различных мольных соотношениях разноименно заряженных компонентов существуют условия нахождения Хеб в мономолекулярной форме (рисунок 4.16).

4.2. Агрегаты хлорофилла и хлорофиллида и их координационные комплексы с молекулами воды и пероксида водорода

Спектрально наблюдаемые агрегаты хлоринов теоретически могут быть образованы молекулами в различных конформациях, поскольку в отличие от порфиринов и фталоцианинов макроциклы хлоринов не являются плоскими. Для выяснения структуры агрегатов хлоринов были выполнены квантово-химические расчеты, в которых в качестве модельных соединений были выбраны Хл и хлорофиллид (Хд), - производное хлорофилла *a*, не имеющее длинноцепочечного фитольного заместителя. Моделирование взаимодействия Хл и Хд с молекулами H_2O и H_2O_2 проводили с использованием программы Gaussian 03 [113]. Расчеты выполнены с набором базисных функций 6-31G** в DFT-приближении, с использованием обменно-корреляционного функционала PBE1PBE. Геометрия всех рассмотренных ниже молекул оптимизирована.

4.2.1. Граничные орбитали молекулы хлорофилла и особенности фотофизических свойств.

Для выяснения особенностей фотохимии металлокомплексов Хл и Хд принципиально важно рассмотреть их электронное строение [159-161]. На рисунке 4.17 показаны молекулы Хл и Хд. Как видно из рисунка 4.17, геометрия макроколец Хл и Хд очень близка для обеих молекул. Макрогетероцикл Хл и Хд после оптимизации геометрии в обоих случаях остается практически плоским. Расчеты показали, что у каждой из этих молекул существует, по крайней мере, две конформации с полной энергией, близкой к минимуму. На рисунке 4.18 показаны эти две конформации для молекулы Хд. Обозначим их как Хд1 и Хд2. На рисунке 4.18 окружностями выделены отличия в пространственном расположении заместителей в зависимости от конформации Хд. Энергия молекулы хлорофиллида в конформации Хд1 на 5.9 ккал/моль выше энергии в конформации Хд2.

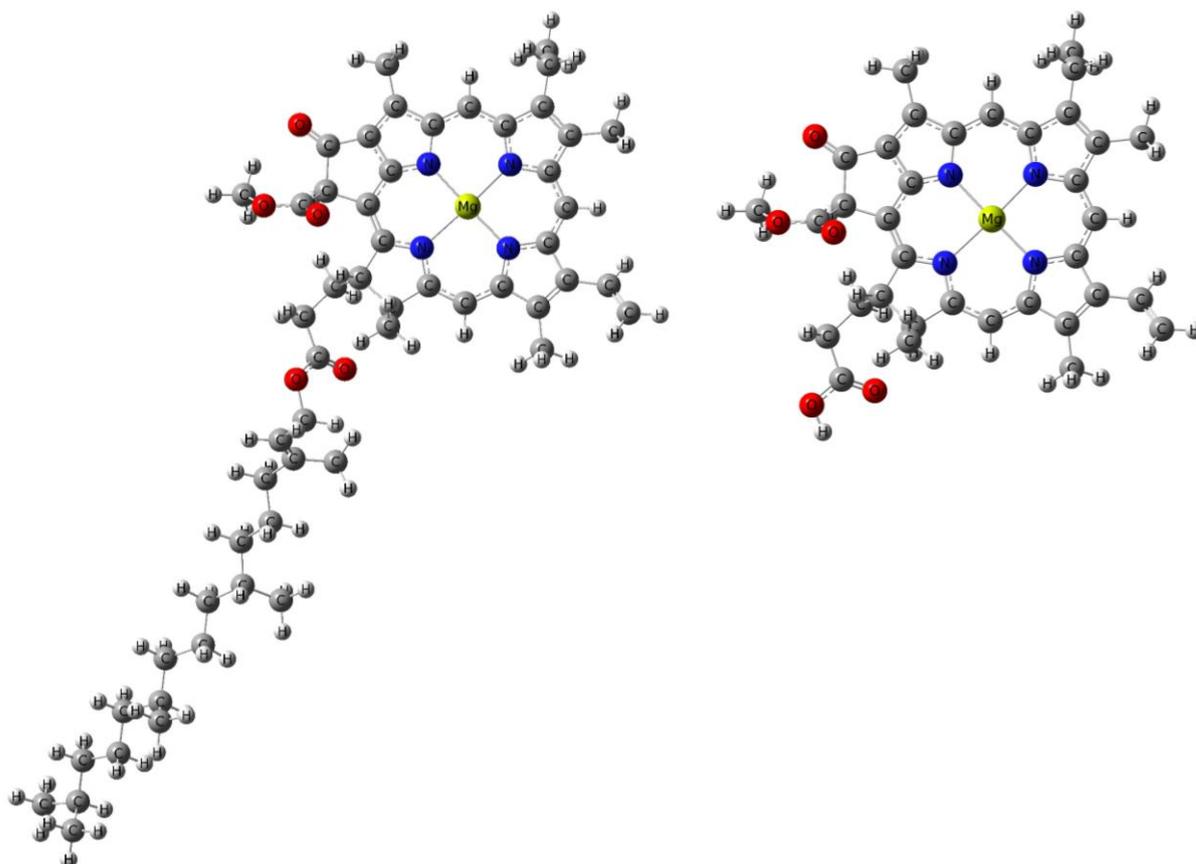
*a**б*

Рисунок 4.17. Структура молекул Хл (*a*) и Хд (*б*).

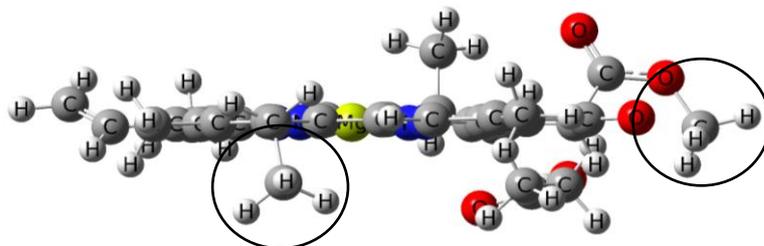
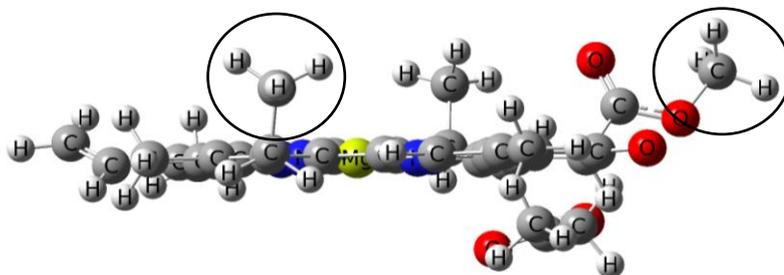
*a**б*

Рисунок 4.18. Наиболее устойчивые конформации хлорофиллида Хд1 (*a*) и Хд2 (*б*).

Таким же в точности образом отличаются и конформации молекул хлорофилла, обозначенные по аналогии Хл1 и Хл2 (рисунок 4.19). Необходимо отметить, что гидрофобный остаток фитола после оптимизации геометрии молекулы в обеих конформациях занимает несколько отличающееся положение. На рисунке 4.19 также окружностями выделены отличия в геометрии конформаций молекулы Хл.

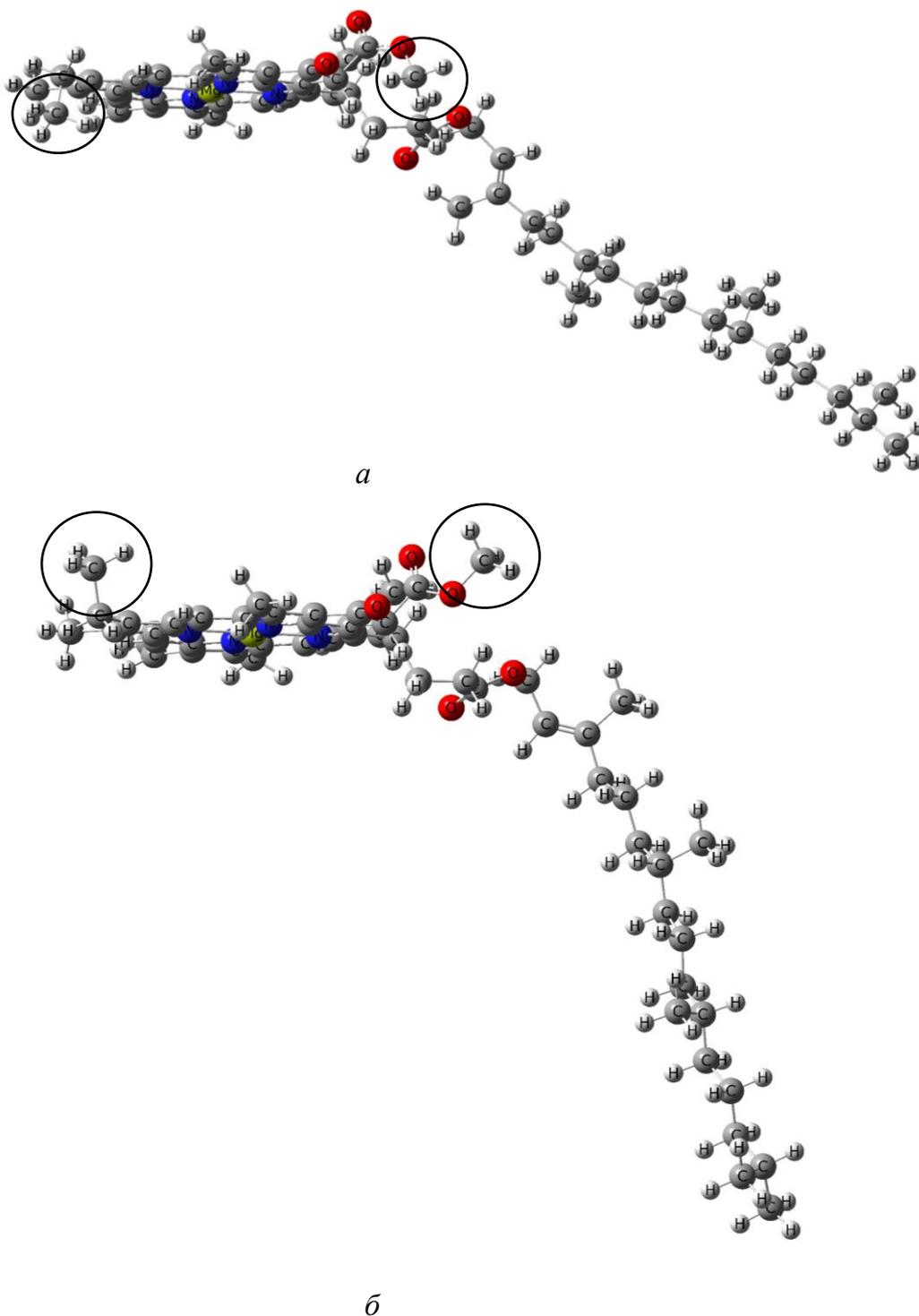


Рисунок 4.19. Наиболее устойчивые конформации хлорофилла *а* Хл1 (*а*) и Хл2 (*б*).

Энергия молекулы хлорофилла в конформации Хл1 на 5.0 ккал/моль выше энергии в конформации Хл2, что близко к аналогичной величине, полученной для хлорофиллида.

Рассмотрим особенности природы граничных молекулярных орбиталей Хл. Длинноцепочечный фитольный заместитель не должен определять сопряжение двойных связей (ароматичность) макрогетероциклического лиганда, что было подтверждено квантово-химическими расчетами. По этой причине особенности электронного строения Хл и Хд крайне близки, а, следовательно, подобны и их фотофизические свойства, определяемые электронными переходами, главным образом, энергетической щелью ВЗМО-НСМО. На рисунках 4.20 и 4.21 показаны граничные молекулярные орбитали ВЗМО и НСМО хлорофиллов *a* и *b*.

Из рисунках 4.20 и 4.21 видно, что как ВЗМО, так и НСМО хлорофиллов локализованы исключительно на хлориновом макрогетероцикле и практически не охватывают центральный ион магния. Такая особенность природы граничных орбиталей связана с отсутствием у иона магния неспаренных *d*-электронов. Известно, что для комплексов тетрапиррольных пигментов с металлами с частично заполненными *d*-оболочками в результате сильного обменного взаимодействия неспаренных электронов металла с молекулярными орбиталями порфиринового макрогетероцикла наблюдаются высокие константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных состояний [123]. В то же время для свободных оснований порфиринов и родственных им соединений, а также их комплексов с металлами, не содержащими неспаренные *d*-электроны (таких как хлорофиллы *a* и *b*) характерна генерация долгоживущих (0.1-2 мс) триплетных возбужденных состояний с высоким (60-90%) квантовым выходом. Способность к генерации долгоживущих возбужденных состояний играет важнейшую роль в фотохимических реакциях металлокомплексов. Другим следствием лиганд-центрированной локализации граничных орбиталей является то, что электронные переходы имеют чистую природу $\pi \rightarrow \pi^*$ и не являются полосами переноса заряда. Таким образом, возбужденные состояния, являясь высоко реакционноспособными и кинетически неустойчивыми, обладают в то же время высокой термодинамической стабильностью. Кроме того, энергетика подобных электронных переходов и соответствующие спектральные характеристики

чувствительны лишь к координационным взаимодействиям макроциклического лиганда.

Электронное строение молекул Хл и Хд чрезвычайно близко, обе молекулы имеют одинаковые особенности локализации граничных орбиталей и природу электронных переходов. Крайне близки и фотофизические свойства Хл и Хд.

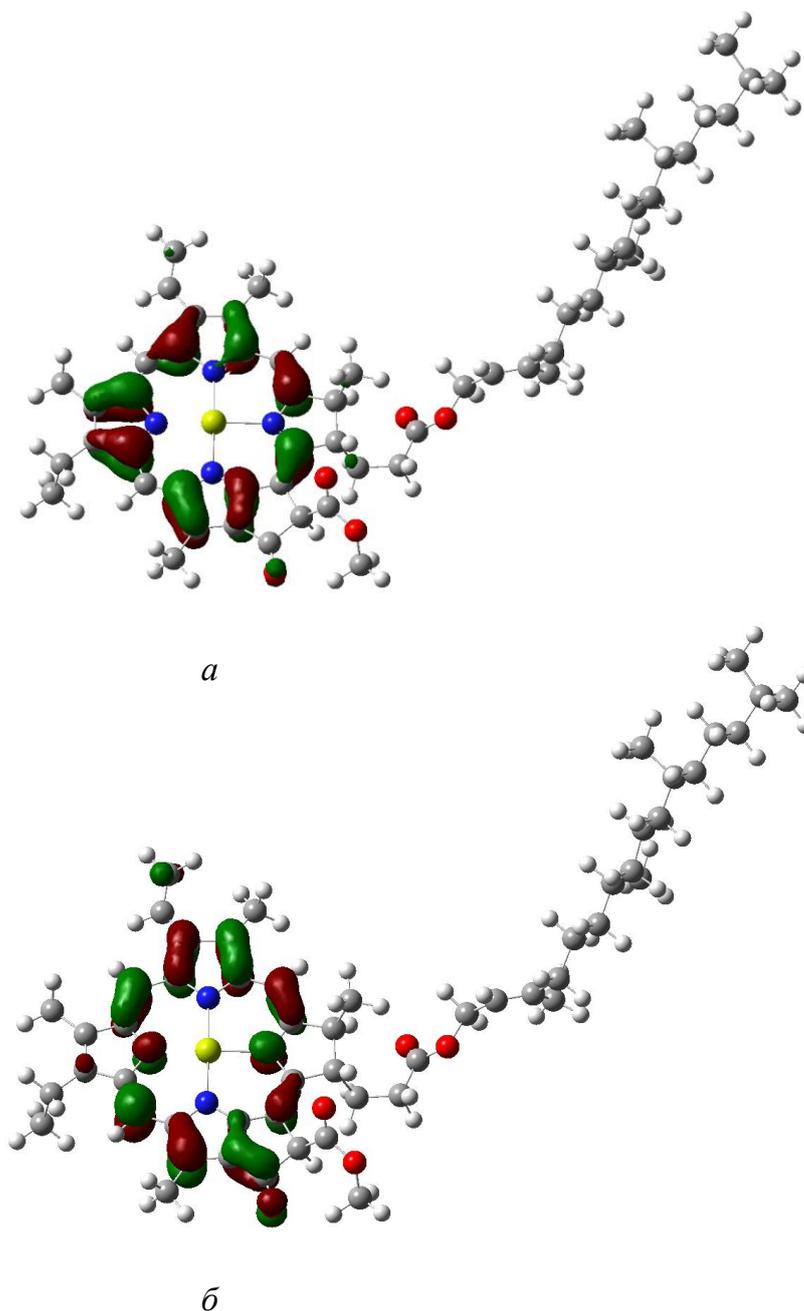


Рисунок 4.20. Граничные молекулярные орбитали ВЗМО (*a*) и НСМО (*б*) хлорофилла *a*.

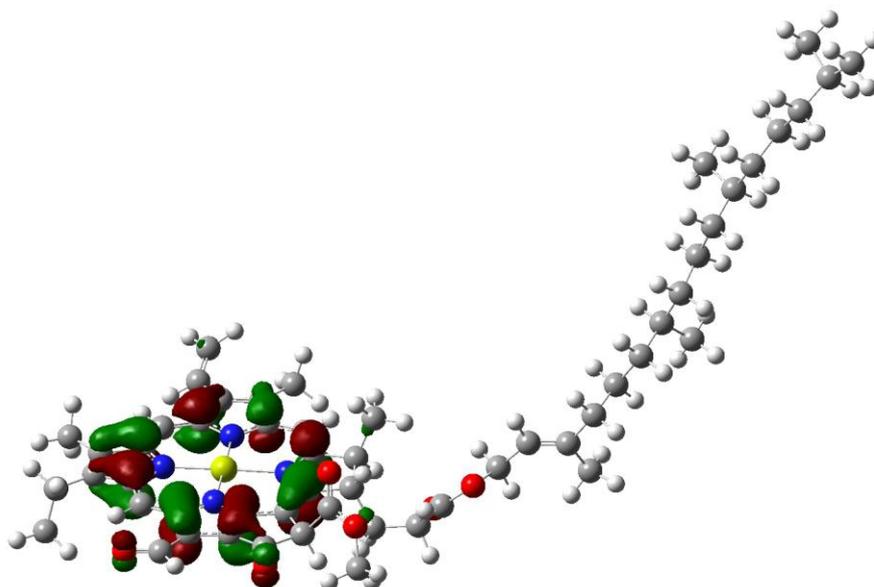
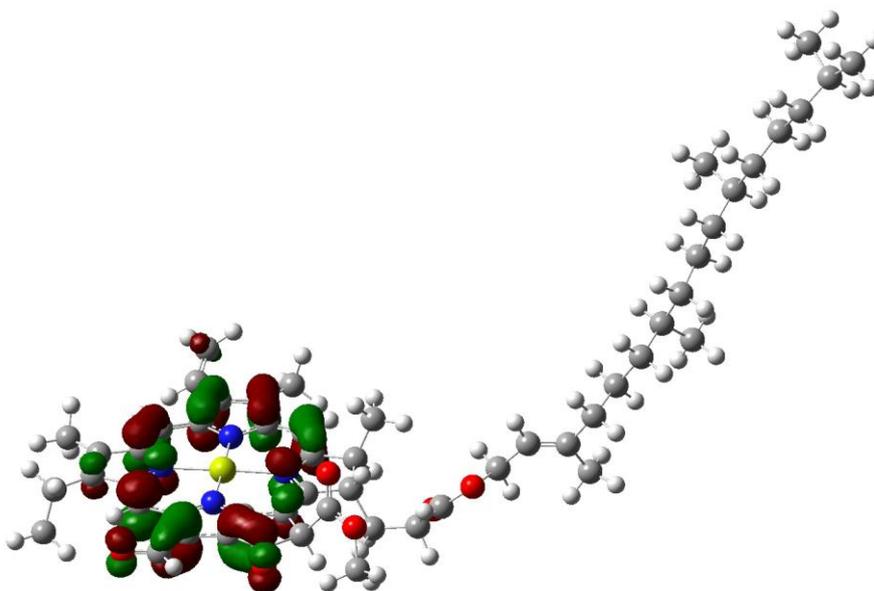
*a**б*

Рисунок 4.21. Граничные молекулярные орбитали ВЗМО (*a*) и НСМО (*б*) хлорофилла *b*.

Резонно предположить, что эволюционным предшественником Хл была молекула Хд, и, следовательно, ранние прототипы фотосинтетических реакций могли быть инициированы изолированными молекулами Хд и их молекулярными агрегатами. Этерификация фитолом была важным этапом становления современной структуры фотосинтетического аппарата, в которой алкильный заместитель придает Хл амфифильные свойства, обеспечивающие образования

устойчивых хлорофилл-белковых комплексов. Для упрощения расчетов большинства процессов координации и фотохимического взаимодействия в качестве модельного фотоактивного соединения был использован Хд. При сравнении взаимодействия Хд с водой и пероксидом водорода квантовохимические расчеты проводили для конформаций Хд1 и Хд2. В случае Хл результаты получены только для имеющей наименьшую энергию конформации Хл2, обозначаемую далее в тексте как Хл.

4.2.2. Димерные и тримерные агрегаты хлорофиллида.

Спектрально наблюдаемые димеры тетрапиррольных металлокомплексов теоретически могут быть образованы из молекул, расположенных под разными двугранными углами [162]. Расчеты показывают, что энергетически наиболее выгодно располагать молекулы хлорофиллида друг над другом. Однако, и таких конфигураций может быть множество. Поэтому были проведены расчеты нескольких комплексов из двух молекул хлорофиллида, из которых для дальнейших расчетов выбирался один, имеющий наибольшую энергию связи. На рисунке 4.22 показан такой комплекс из двух молекул хлорофиллидов в конформации Хд1. Энергия связи димерного агрегата Хд1...Хд1 равна 38.8 ккал/моль, что, по крайней мере, на 1.2 ккал/моль больше всех остальных рассмотренных конфигураций этого ассоциата. Энергия связи димера хлорофиллида Хд2... Хд2 несколько больше и равна 42.9 ккал/моль.

В тримерах Хд энергетически предпочтительное расположение макрогетероциклов определили для молекул только в конформации Хд2. Было рассмотрено несколько возможных конфигураций тримерного агрегата

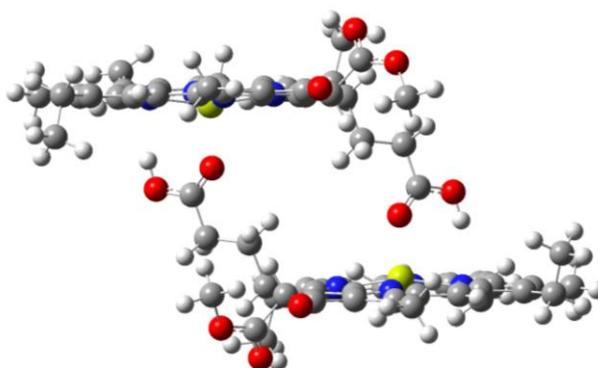


Рисунок 4.22. Димерный агрегат хлорофиллида Хд1... Хд1.

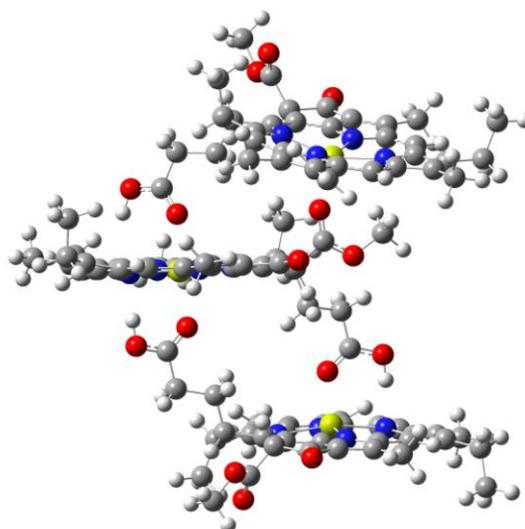


Рисунок 4.23. Тримерный агрегат хлорофиллида Хд2... Хд2... Хд2.

Хд2...Хд2...Хд2. На рисунке 4.23 показан агрегат, имеющий наибольшую энергию связи. Энергия связи молекул в этом агрегате равна 68.2 ккал/моль, что, по крайней мере, на 3.3 ккал/моль больше, чем у всех остальных рассмотренных комбинаций трех молекул хлорофиллида.

4.2.3. Координационные свойства агрегатов хлорофилла и хлорофиллида при взаимодействии с H_2O и H_2O_2

Координационные свойства тетрапирролов зависят от агрегационного состояния, что показано на примере взаимодействия Хл и Хд с H_2O или H_2O_2 . Расчеты показывают, что наиболее выгодное по энергии связи положение молекулы H_2O и H_2O_2 находится в центре макрокольца в окрестности атома магния. Получаемая для таких структур энергия связи, как минимум на 40% больше, чем для любого другого положения. На рисунке 4.24 показаны конфигурации координационных комплексов Хд1... H_2O и Хд1... H_2O_2 .

Исходя из полученных расчетных конфигураций комплексов Хд1... H_2O и Хд1... H_2O_2 , малые молекулы в них связаны не с хлориновым макрогетероциклом, а внутрисферно координированы ионом магния при участии неподеленных электронных пар атома(ов) кислорода. Этот вывод подтверждается методом электронной спектроскопии. Последовательное добавление H_2O_2 к раствору Хл приводит к изменению электронного спектра (рисунок 4.25). При этом изменяется

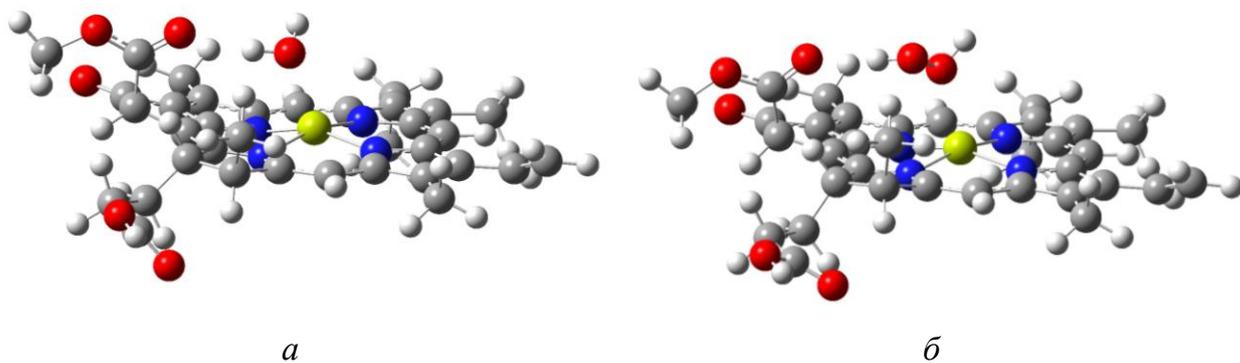


Рисунок 4.24. Структура комплексов Хл1...H₂O (а) и Хл1... H₂O₂ (б).

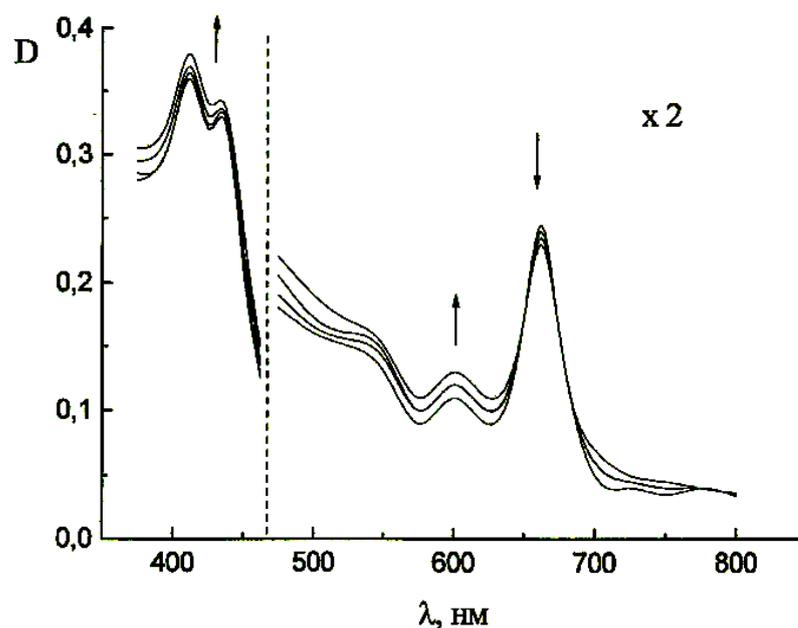


Рис. 4.25. Изменение электронных спектров Хл в этаноле (50%) при добавлении H₂O₂ от 10⁻⁷ до 10⁻³ М.

лишь экстинкция полос, тогда как их положение по энергетической шкале остается неизменным. Это говорит о том, что координирование H₂O₂ происходит без участия фрагментов хлороинового макрогетероцикла и не меняет структуру граничных орбиталей ВЗМО и НСМО [157].

Кроме этого, вблизи иона магния для молекулы H₂O₂ существуют несколько локальных минимумов. По данным квантово-химических расчетов они отличаются по энергии связи не более чем на 2.5 ккал/моль. В таблице 4.5 приведены максимальные значения энергии связи, полученные в расчетах.

Таблица 4.5. Энергия связи комплексов хлорофиллида с молекулой воды и пероксида водорода.

Комплекс	Энергия связи, ккал/моль
$\text{Хд1...H}_2\text{O}$	21.3
$\text{Хд1...H}_2\text{O}_2$	19.6
$\text{Хд2...H}_2\text{O}$	19.1
$\text{Хд2...H}_2\text{O}_2$	16.8

Как видно из данных таблицы 4.5 для обеих конформаций Хд1 и Хд2 наибольшую энергию связи молекула хлорофиллида имеет с водой.

При взаимодействии хлорофилла с молекулами H_2O или H_2O_2 так же, как и для Хд наиболее привлекательным с точки зрения энергии связи является окрестность катиона магния. На рисунке 4.26 показаны комплексы Хл... H_2O и Хл... H_2O_2 . Значения энергии связи молекул воды и пероксида водорода с металлокомплексом даны в таблице 4.6. Как видно из таблицы 4.6 энергия связи хлорофилла с водой больше, чем с пероксидом примерно на 2.2 ккал/моль. Этот результат согласуется с результатами по хлорофиллиду (таблица 4.5), где комплекс с водой также имеет наибольшую энергию связи.

Для того, чтобы учесть влияние коллективного взаимодействия нескольких молекул хлорофиллида при взаимодействии с водой либо с пероксидом водорода, были рассмотрены димеры Хд, взаимодействующие с молекулой H_2O_2 или H_2O . Как видно из рисунка 4.27, молекулы пероксида водорода могут находиться как по периферии димера (в данном случае Хд1) по типу $\text{Хд1... Хд1...H}_2\text{O}_2$ (с внешней стороны одного из макроколец, как показано на рисунке 4.27а), так и между двумя молекулами внутри димера хлорофиллида (структура типа $\text{Хд1...H}_2\text{O}_2\text{...Хд1}$, изображенная на рисунке 4.27б). Аналогичным образом может быть координирована и молекула воды димерными агрегатами хлорофиллида.

В таблице 4.7 приведены рассчитанные энергии связи комплексов из двух молекул хлорофиллидов, H_2O и H_2O_2 . Как видно из данных таблицы 4.7, молекула H_2O_2 , размещенная между макрогетероциклами хлорофиллидов внутри димера имеет заметно бóльшую энергию связи, чем помещенная туда молекула H_2O . Это справедливо как для димеров хлорофиллида в конформации Хд1, так и в

конформации Хд2. При размещении же с внешней стороны димера результаты расчета энергии, полученные для Хд1 и Хд2, различны. Видно, что комплекс, состоящий из молекул в конформации Хд2, ненамного, на ~ 0.1 ккал/моль, имеет бóльшую энергию связи с пероксидом водорода, чем с водой. В то время, как для конформации Хд1 ситуация обратная.

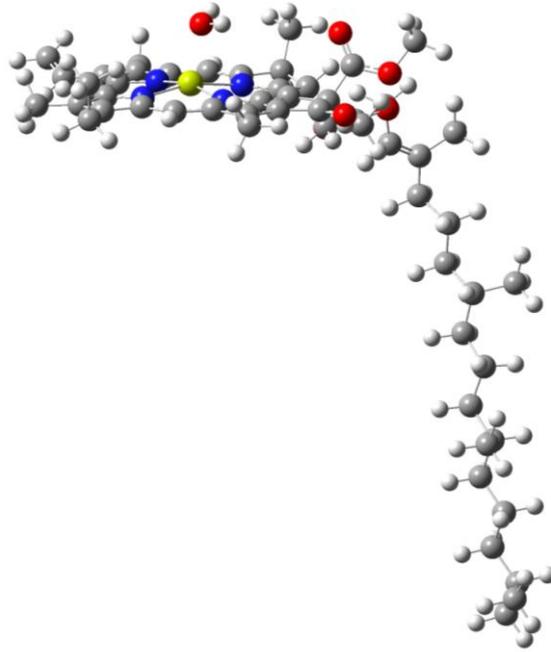
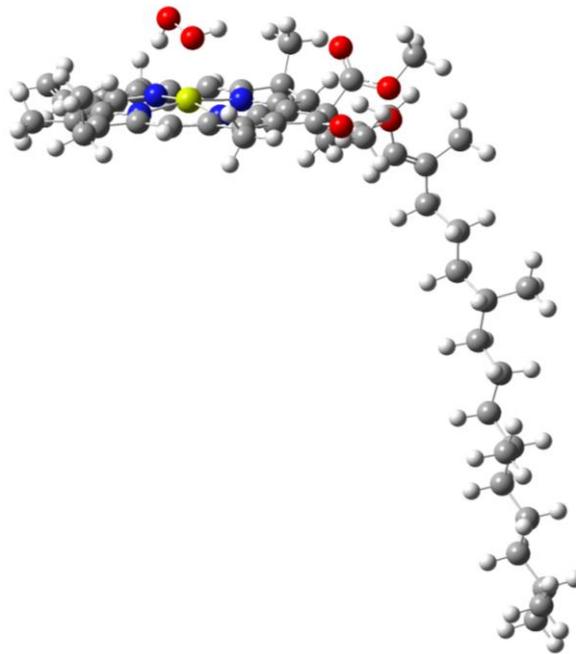
*a**б*

Рисунок 4.26. Структура комплексов Хл...H₂O (*a*) и Хл... H₂O₂ (*б*).

Таблица 4.6. Энергия связи комплексов хлорофилла с молекулой воды и пероксида водорода.

Комплекс	Энергия связи, ккал/моль
Хл...H ₂ O	19.4
Хл...H ₂ O ₂	17.2

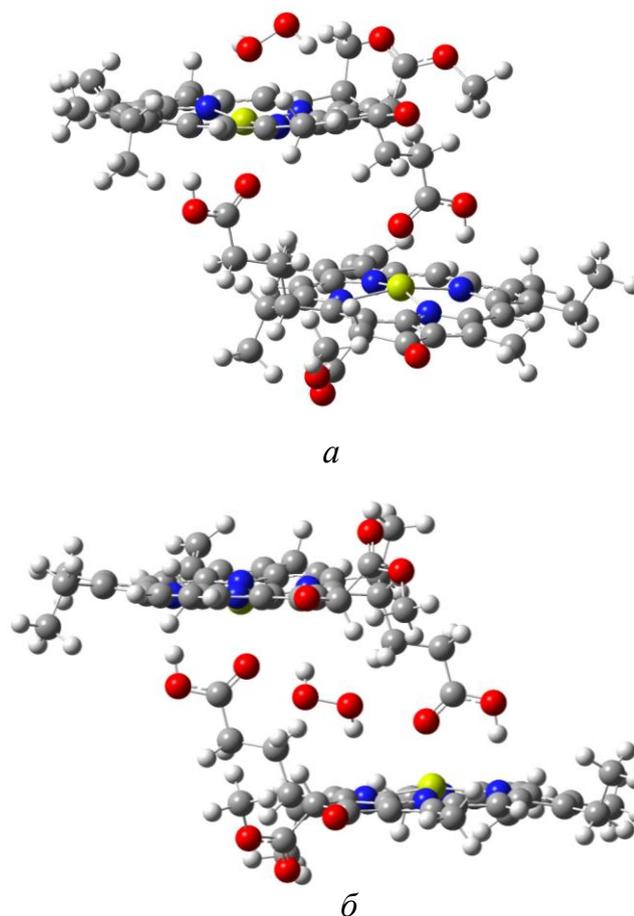


Рисунок 4.27. Два типа расположения молекулы H₂O₂, координированной с димерным агрегатом хлорофиллида: Хд1...Хд1...H₂O₂ (*a*) и Хд1...H₂O₂... Хд1 (*б*).

Также были проведены квантово-химические расчеты комплексов тримерных агрегатов хлорофиллида с пероксидом водорода и водой. Расчеты проводили только для молекул в наиболее стабильной конформации Хд2. Как показано на рисунке 4.28, молекулы воды либо пероксида водорода по аналогии со случаем димеров могут быть координированы как с внешней стороны тримеров (структура типа Хд...Хд...Хд...H₂O₂ в случае пероксида водорода), так и могут располагаться между молекулами хлорофиллида (структура типа

Таблица 4.7. Энергия связи димерных агрегатов хлорофиллида в конформациях Хд1 и Хд2 с молекулой воды и пероксида водорода.

Комплекс	Энергии связи, ккал/моль
Хд1...Хд1...Н ₂ О	17.4
Хд1...Хд1...Н ₂ О ₂	16.2
Хд1...Н ₂ О...Хд1	13.6
Хд1...Н ₂ О ₂ ...Хд 1	16.4
Хд2...Хд2...Н ₂ О	12.7
Хд2...Хд2...Н ₂ О ₂	12.8
Хд2...Н ₂ О...Хд2	9.2
Хд2...Н ₂ О ₂ ...Хд2	11.8

Хд...Хд...Н₂О₂...Хд), как это было сделано в расчетах на примере молекулы пероксида водорода. В таблице 4.8 приведены энергии связи воды и пероксида водорода в комплексах, состоящих из трех молекул хлорофиллида и молекулы Н₂О и Н₂О₂.

Из результатов, представленных в таблице 4.8, видно, что наибольшую энергию связи с комплексом, содержащим три молекулы Хд, имеет молекула пероксида водорода, внедренная между макрогетероциклами. Следует отметить, что при координации воды и пероксида водорода внешней частью тримера превышение энергии связи Н₂О₂ над энергией связи Н₂О немного возросло по сравнению со связыванием с димерными комплексами Хд и составило ~0.8 ккал/моль против ~0.1 ккал/моль.

На следующем этапе расчетов было проведено дополнительное варьирование конфигурации комплексов, образованных из двух молекул хлорофиллида и молекул Н₂О и Н₂О₂, проводившегося с целью найти структуру комплекса с наибольшей энергией связи молекулы Н₂О₂ (Н₂О). Молекулы хлорофиллида были взяты в конформациях Хд1 и Хд2 (рисунок 4.18). В таблице 4.9 показаны значения энергии связи найденных конфигураций комплексов. Далее на рисунке 4.29 на примере молекулы воды или пероксида водорода показаны некоторые из рассмотренных конфигураций (малые молекулы выделены окружностями).

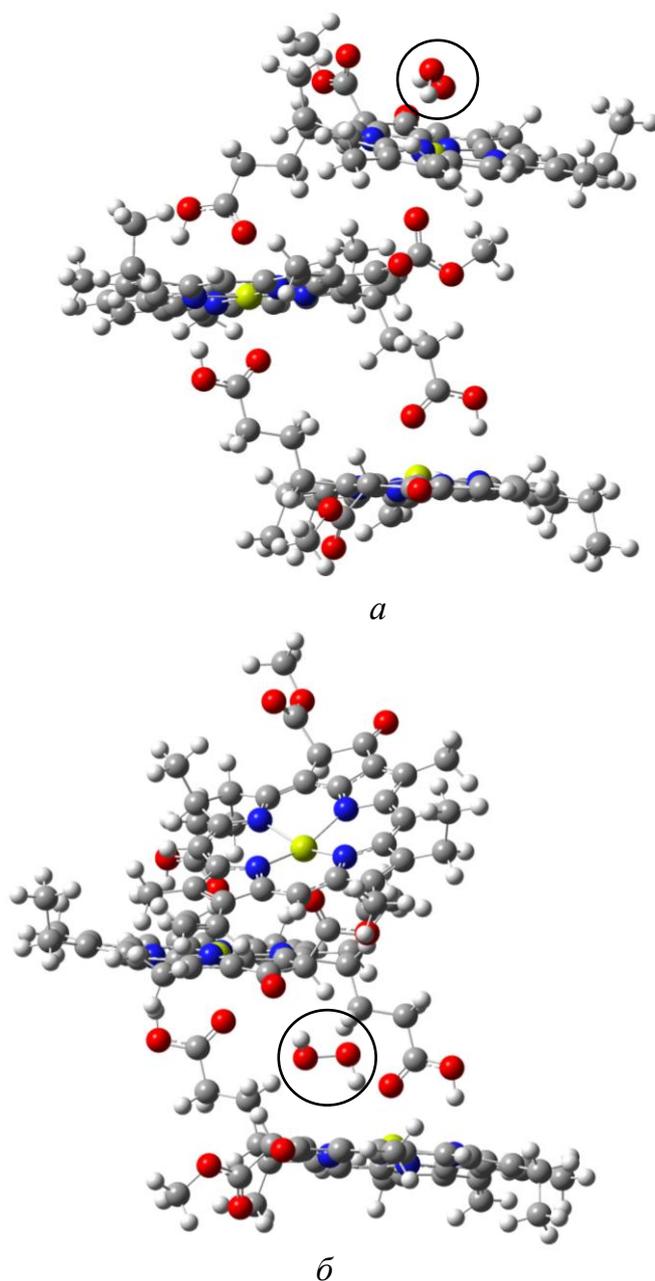


Рисунок 4.28. Варианты структуры комплексов молекулы H_2O_2 с тримерным агрегатом хлорофиллида: $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ (*a*) и $\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$ (*б*); молекула пероксида выделена окружностью.

Таблица 4.8. Энергия связи молекул воды и пероксида водорода с тримерными агрегатами хлорофиллида.

Комплекс	Энергии связи, ккал/моль
$\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}$	9.4
$\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2$	10.2
$\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{Хд}$	10.4
$\text{Хд}\dots\text{Хд}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Хд}$	12.4

Таблица 4.9. Энергия связи молекул воды и пероксида водорода с димером хлорофиллида в зависимости от конфигурации комплекса.

Конфигурация комплекса	Комплекс	Энергия связи, ккал/моль
1а	2 Хд1...Н ₂ О	12.0
1б	2 Хд1...Н ₂ О ₂	11.6
2а	2 Хд1...Н ₂ О	12.5
2б	2 Хд1...Н ₂ О ₂	11.4
3а	2 Хд1...Н ₂ О	10.0
3б	2 Хд1...Н ₂ О ₂	10.3
4а	2 Хд1...Н ₂ О	13.6
4б	2 Хд1...Н ₂ О ₂	16.4
5а	2 Хд 1...Н ₂ О	17.4
5б	2 Хд1...Н ₂ О ₂	16.2
6а	2 Хд2...Н ₂ О	9.2
6б	2 Хд2...Н ₂ О ₂	11.8
7а	2 Хд2...Н ₂ О	12.7
7б	2 Хд2...Н ₂ О ₂	12.8
8а	2 Хд2...Н ₂ О	12.9
8б	2 Хд2...Н ₂ О ₂	15.2
9а	2 Хд2...Н ₂ О	22.1
9б	2 Хд2...Н ₂ О ₂	26.0
10а	2 Хд2...Н ₂ О	6.0
10б	2 Хд2...Н ₂ О ₂	6.6

Из значений энергии связи, приведенных в таблице 4.9 видно, что максимальная энергия связи, с которой пероксид водорода связан с димером Хд, составляет 26.0 ккал/моль в комплексе с конфигурацией 9б (молекулы хлорофиллида, образующие димер, в этом комплексе находятся в конформации Хд2). Это значение примерно на 3.8 ккал/моль превосходит максимальную энергию связи воды, 22.1 ккал/моль, имеющую место в аналогичном по конфигурации комплексе 9а. Кроме этого, из таблицы 4.9 видно, что в случае

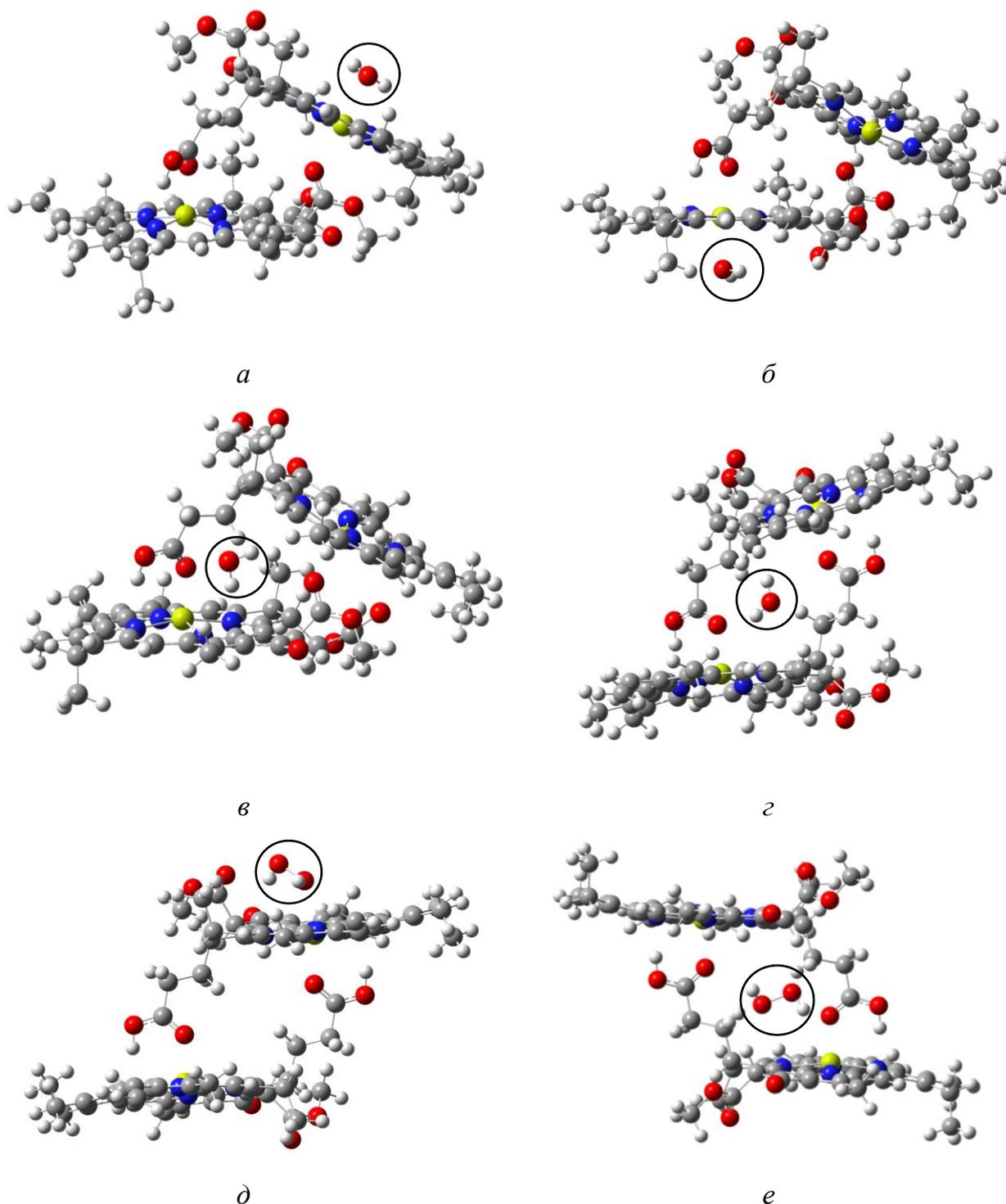


Рисунок 4.29. Комплексы $2\text{Хд1}\dots\text{H}_2\text{O}$ в конфигурации 1а (*a*), 2а (*б*), 3а (*в*), 4а (*г*), 5б (*д*) и $2\text{Хд2}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ в конфигурации 9б (*е*).

конформации хлорофиллида Хд2 в каждой из рассмотренных конфигураций комплекса с малыми молекулами пероксид водорода всегда имеет большую энергию связи, чем вода. В то время как, для конформации хлорофиллида Хд1 это не всегда так.

Гетерогенность хлорофилла в тилакоидных мембранах хлоропластов растений надежно установлена в настоящее время. Так, обнаруживается спектральная дискретность химически тождественных молекул пигментов, обусловленная различиями в характере и силе взаимодействия пигмент – микроокружение и пигмент – пигмент. Эти формы различаются по расположению электронно-колебательных уровней и по фотохимическим свойствам [163]. По данным низкотемпературной спектроскопии хлорофилл в хлоропластах представлен целым рядом нативных форм, каждая из которых обладает своей узкой полосой поглощения и флуоресценции в красной области спектра. Причем данная система форм универсальна для организмов основных филогенетических групп. Эти формы представляют собой термодинамически устойчивые типы агрегатов пигмента: самосборку агрегатов с аналогичными спектральными свойствами удается проследить в пленках, монослоях и растворах пигментов [164]. Примечательно, что по данным флуоресцентных и адсорбционных экспериментов в листьях растений хлорофилл даже при малых концентрациях (например, в этиолированных листьях) сгруппирован в агрегаты, расположенные около ферментативных центров, в которых идет синтез хлорофилла [165].

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

Взаимодействие природных и синтетических тетрапирролов с биологически активными соединениями, включающее перенос электрона, энергии и в ряде случаев стадии надмолекулярной самоорганизации, играет важную роль в фотобиологических и фотомедицинских процессах. В природном фотосинтезе электроны от молекул Хл в возбужденном синглетном состоянии последовательно передаются по электронтранспортной цепи с участием обратимых переносчиков, таких как никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ) и витамины группы К, к которым относится 2-метил-1,4-нафтохинон (МНХ, витамин К₃). Энергетика и динамика переноса электрона от Хл к НАДФ и хинонам изучены достаточно подробно на нативных объектах и в условиях, моделирующих состав фотосинтетического аппарата [166, 167]. Однако сложность молекулярной структуры НАДФ и МНХ и наличие полос поглощения в видимой области и

ближнем УФ-диапазоне позволяет не исключать и альтернативные пути взаимодействия их с Хл в зависимости от их количественного соотношения, такие как комплексообразование и перенос энергии возбуждения.

В водно-этанольной смеси (1 : 1) в структуре спектра поглощения Хл наблюдаются два основных максимума, соответствующие полосе Core при 435 нм и Q-полосе при 668 нм (рисунок 4.30). Учитывая данные по склонности Хл к образованию димеров и агрегатов [168], можно полагать, что доля нековалентно связанных димеров Хл при используемой концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ М не превышает 10%. Спектрального проявления таких димеров не наблюдается. В спектрах флуоресценции содержится основная полоса эмиссии при 673 нм и плечо при 730 нм (рисунок 4.31). Максимумы эмиссии при 673 и 730 нм соответствуют электронным переходам с уровня S_1 на уровень S_0 и его первый колебательный подуровень, что для соединений порфиринового ряда было установлено по определению разности между соответствующими уровнями в спектрах поглощения и флуоресценции, а также из независимости соотношения амплитуд максимумов эмиссии от температуры в интервале от комнатной до 77 К [169]. Дополнительное подтверждение этого следует также из равенства между временами жизни τ для эмиссионных полос 673 и 730 нм, составляющих ~ 5 нс. Добавление к раствору Хл в водном этаноле НАДФ до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М не приводит к изменениям в спектре поглощения Хл, однако квантовый выход флуоресценции Хл изменяется существенным образом, уменьшаясь при увеличении концентрации НАДФ на порядок (рисунок 4.31) [170].

Известно, что тушение флуоресценции может иметь различные механизмы: перенос энергии, изменение внутримолекулярных констант, деградация электронного возбуждения, межмолекулярный перенос электрона [171]. В рассматриваемых растворах 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

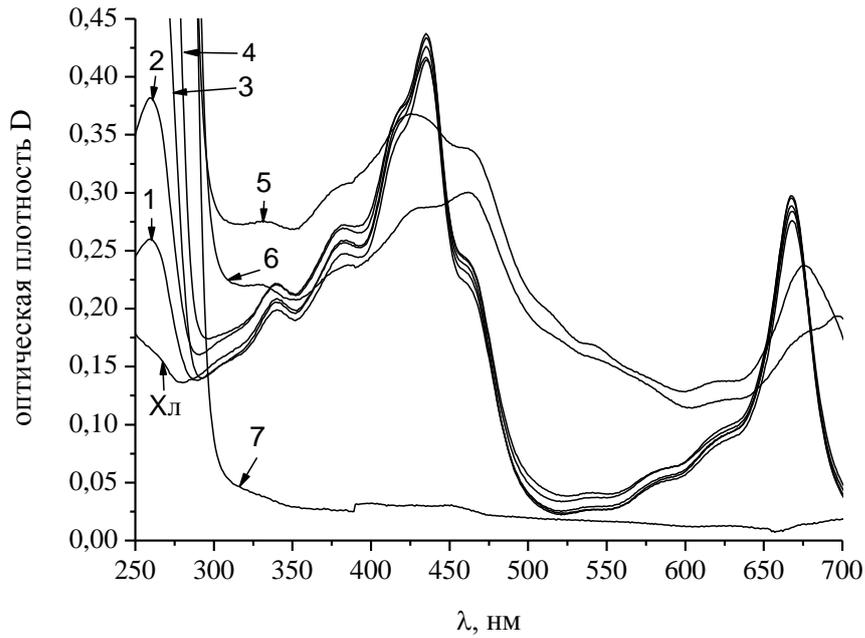


Рисунок 4.30. Электронные спектры системы Хл-НАДФ. Концентрация Хл – $1 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация НАДФ: $5 \cdot 10^{-6}$ (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $2.5 \cdot 10^{-5}$ (3), $5 \cdot 10^{-5}$ (4), $2.5 \cdot 10^{-4}$ (5), $5 \cdot 10^{-4}$ (6), $5 \cdot 10^{-3}$ М (7). Хл – раствор хлорофилла.

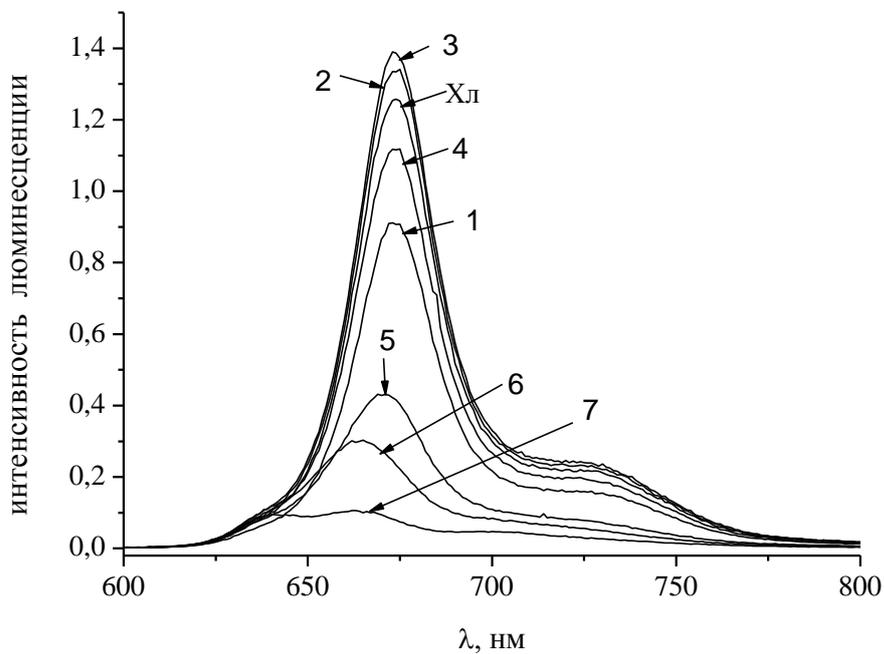


Рисунок 4.31. Спектры флуоресценции системы Хл-НАДФ. Концентрация Хл – $1 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация НАДФ: $5 \cdot 10^{-6}$ (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $2.5 \cdot 10^{-5}$ (3), $5 \cdot 10^{-5}$ (4), $2.5 \cdot 10^{-4}$ (5), $5 \cdot 10^{-4}$ (6), $5 \cdot 10^{-3}$ М (7). Хл – раствор хлорофилла.

(рисунки 4.30 и 4.31). Наиболее вероятным механизмом тушения флуоресценции Хл в данном случае является перенос электрона между донором – 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 4.32).

Данные полярографического измерения потенциалов полуволн окисления Хл $\varphi_{1/2}^{ox} = -1.14$ В и восстановления НАДФ $\varphi_{1/2}^{red} = -0.32$ В дают возможность вычислить положение энергетического уровня E_p ион-радикальной пары, образуемой Хл и НАДФ после фоторазделения зарядов:

$$E_p = \varphi_{1/2}^{ox} - \varphi_{1/2}^{red} - E_s,$$

где E_s – энергия сольватации ион-радикальной пары, которая зависит от радиуса ионов, расстояния между ними и диэлектрической проницаемости растворителя. Легко видеть, что энергия фотогенерации ион-радикальной пары меньше энергии синглетного возбужденного состояния Хл, составляющей 1.8 эВ и, таким образом, термодинамически этот процесс возможен.

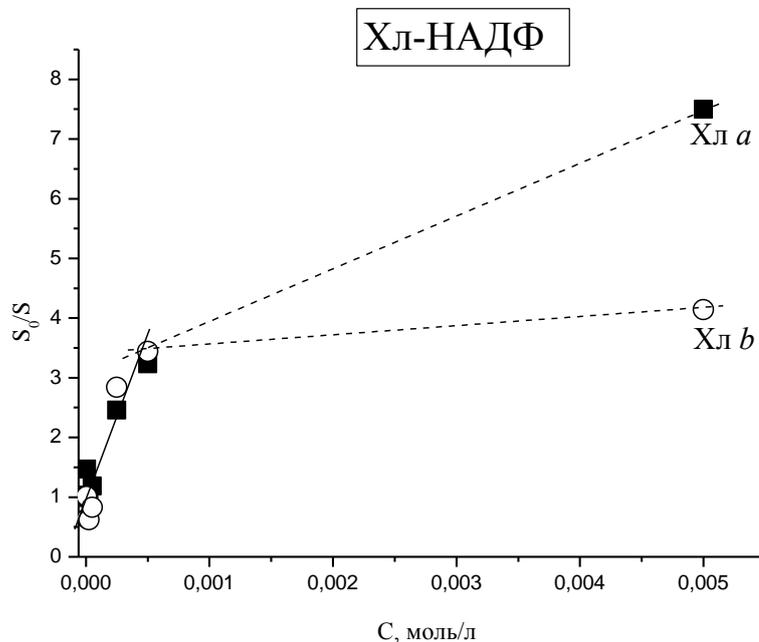


Рисунок 4.32. Зависимость тушения флуоресценции хлорофилла *a* и хлорофилла *b* от концентрации НАДФ, где S_0 и S – площадь под кривой спектра флуоресценции для раствора Хл и системы Хл-НАДФ, соответственно.

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 4.32) и неизменность положения максимума полосы флуоресценции Хл в данных условиях (рисунок 4.31) 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 спектров поглощения и флуоресценции, которая в случае спектров поглощения не может быть описана суперпозицией индивидуальных спектров Хл и НАДФ. Наблюдаемый эффект свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии между π -электронной системой Хл и молекулами НАДФ и указывает на образование комплексов, организованных из молекул Хл и НАДФ. При этих количественных соотношениях Хл и НАДФ также происходит тушение флуоресценции Хл (рисунок 4.31), по-видимому, по статическому механизму. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае хлорофилла *b*.

Таким образом, в водно-этанольных растворах Хл ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и НАДФ ($5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдается фоторазделение зарядов, приводящее к динамическому тушению флуоресценции Хл. При концентрации НАДФ $5 \cdot 10^{-4}$ М и более наблюдается существенная трансформация спектров поглощения и флуоресценции Хл, свидетельствующая о координационном взаимодействии Хл и НАДФ. Зависимость Штерна-Фольмера в этом диапазоне не линейна из-за вклада статического типа тушения. Для оценки биохимической значимости наблюдаемого эффекта необходимо сопоставлять эндогенные количества Хл и НАДФ с учетом возможностей локального концентрирования этих соединений.

В этаноле спектр поглощения Хл имеет два основных максимума, при 430 и 664 нм (рисунок 4.33). В спектре флуоресценции наблюдается основная полоса при 672 нм и плечо при 725 нм (рисунок 4.34). В смешанных этанольных растворах с концентрацией Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М и МНХ $6.7 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М спектры поглощения имеют аддитивный характер с постоянством положения максимумов поглощения (рисунок 4.33), а квантовый выход флуоресценции Хл линейно снижается с увеличением концентрации МНХ (рисунок 4.34), что указывает на быстрый

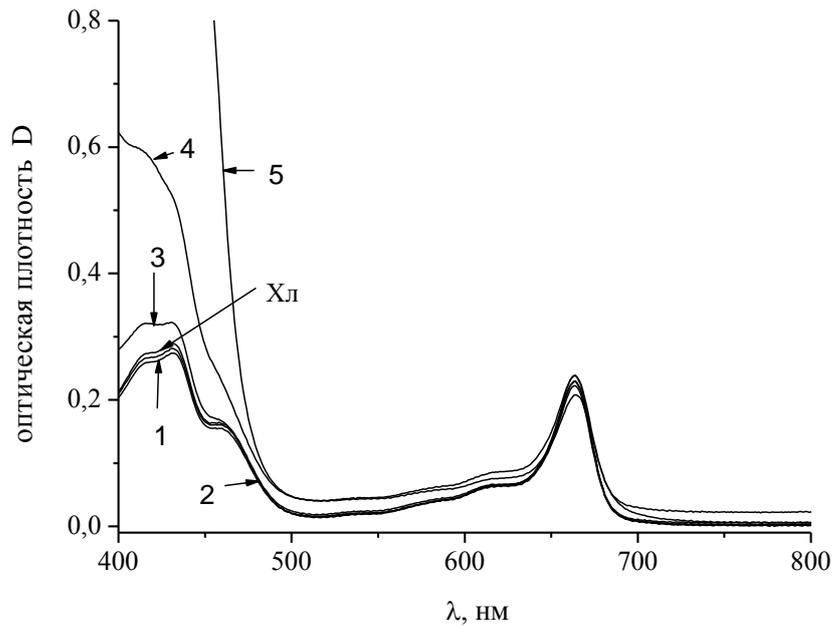


Рисунок 4.33. Электронные спектры системы Хл-МНХ. Концентрация Хл – $1 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация МНХ: $6.7 \cdot 10^{-5}$ (1), $1 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $1 \cdot 10^{-2}$ (4), $1 \cdot 10^{-1}$ М (5). Хл – раствор хлорофилла.

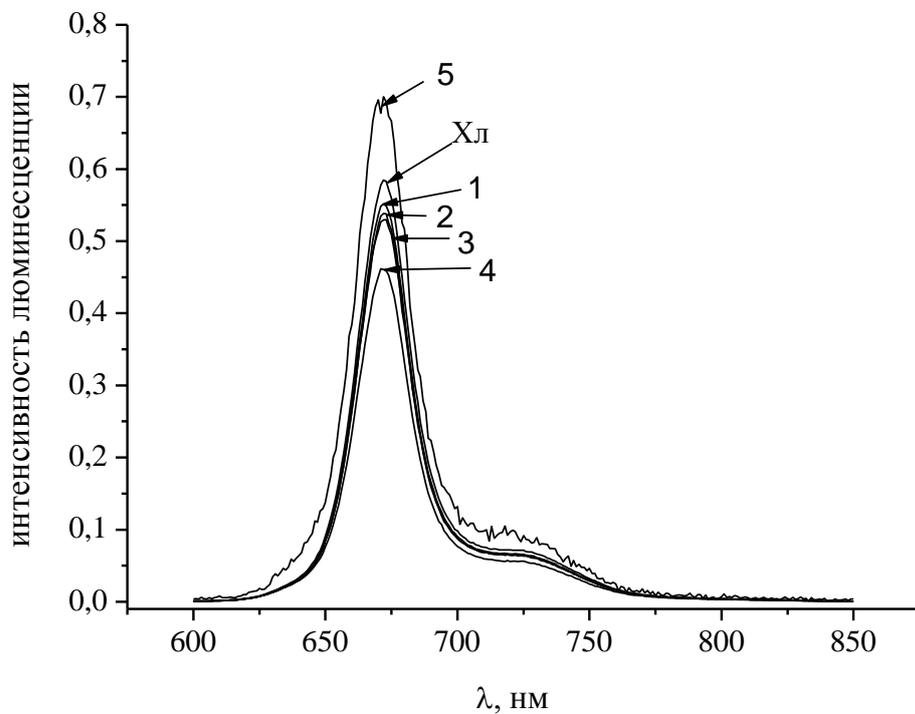


Рисунок 4.34. Спектры флуоресценции системы Хл-МНХ. Концентрация Хл 1×10^{-5} М. Концентрация МНХ: $6.7 \cdot 10^{-5}$ (1), $1 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $1 \cdot 10^{-2}$ (4), $1 \cdot 10^{-1}$ М (5). Хл – раствор хлорофилла.

перенос электрона от фотовозбужденной молекулы Хл к молекуле МНХ [172]. Подобная картина наблюдается в большинстве аналогичных систем, в том числе в случаях фотопереноса электрона между хлорофиллом и бензохиноном [173], а также другими порфиринами и хинонами [174]. 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 спектр излучения МНХ и спектр поглощения Хл перекрываются, на длине волны возбуждения 430 нм поглощают как Хл, так и МНХ (рисунок 4.33).

Особенность поведения бинарной смеси Хл и МНХ заключается в том, что электронный спектр является суперпозицией спектров Хл и МНХ, а тушение флуоресценции Хл описываются линейными участками в координатах Штерна-Фольмера в случае концентрации Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М и МНХ $6.7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ М [172]. В этих условиях комплексообразование между Хл и МНХ не происходит, и процесс переноса электрона имеет динамический характер. 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 характер или сочетает в себе оба механизма, как статический, так и динамический.

Из наблюдаемого характера изменений в спектрах поглощения и флуоресценции Хл, вызванных добавлением МНХ и в особенности НАДФ, можно сделать вывод о том, что координационное взаимодействие происходит с участием сопряженной системы двойных макрогетероцикла Хл, поскольку граничные молекулярные орбитали молекулы Хл локализованы на лиганде и практически не захватывают ион магния [159, 160]. Это, однако, не исключает участие иона магния в связывании НАДФ и МНХ. Такое предположение можно сделать в связи с наличием кислородсодержащих заместителей в молекулах НАДФ и МНХ. Для Хл ранее показана возможность связывания оксигрупп и молекул воды [161, 173]. На примере рассматриваемых в работе систем этот эффект проявляется в различии спектров поглощения и флуоресценции Хл для этанола и водно-этанольной смеси.

Таким образом, показано, что фотофизические свойства Хл существенно зависят от природы и относительного количества фото- и редокс-активных соединений, присутствующих в многокомпонентных системах.

4.4. Агрегационное поведение порфиринов в многокомпонентных системах

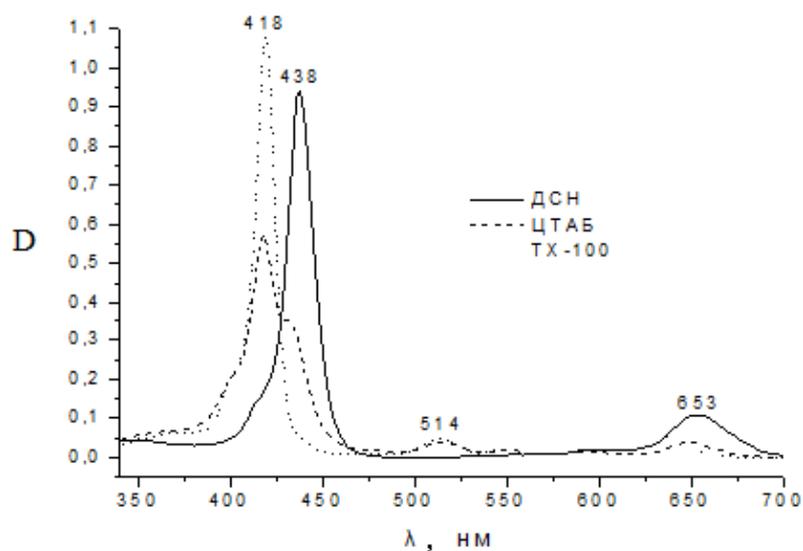
В случае молекул порфиринов наиболее распространенным типом самопроизвольной агрегации является образование Н-агрегатов. Однако, дипротонированные формы порфиринов обладают гидрофильно-липофильным балансом и геометрической предрасположенностью, индуцирующими агрегацию J-типа [29]. Данный процесс был подробно изучен для производных ТФП в многокомпонентных системах [174-176]. Представляло интерес определить агрегационное поведение порфиринов в этих условиях.

Были рассмотрены протолитические равновесия ТФП и ряда его производных в мицеллярных растворах различных ПАВ. При подкислении мицеллярных растворов ПАВ, содержащих липофильные и амфифильные порфирины, дипротонирование центральных атомов азота порфиринового макроцикла происходит только в среде анионных ПАВ (ДСН и АОТ), стабилизирующих дикатионную форму хромофора с $\lambda_B = 438$ и $\lambda_Q = 654$ нм вблизи мицеллярной поверхности, в то время как мицеллярные растворы катионного ЦТАБ и неионогенного ТХ-100 солубилизируют только мономолекулярную форму свободного порфиринового основания с $\lambda_B = 418$ нм (рисунок 4.35a). Данный эффект связан, во-первых, с различием областей локализации хромофоров в мицеллах ПАВ, что подтверждается данными флуориметрии, а, во-вторых, - с существенным отличием локальных значений рН в приповерхностном слое мицелл, минимальных в случае анионных ПАВ за счет повышенной концентрации протонов в адсорбционном слое.

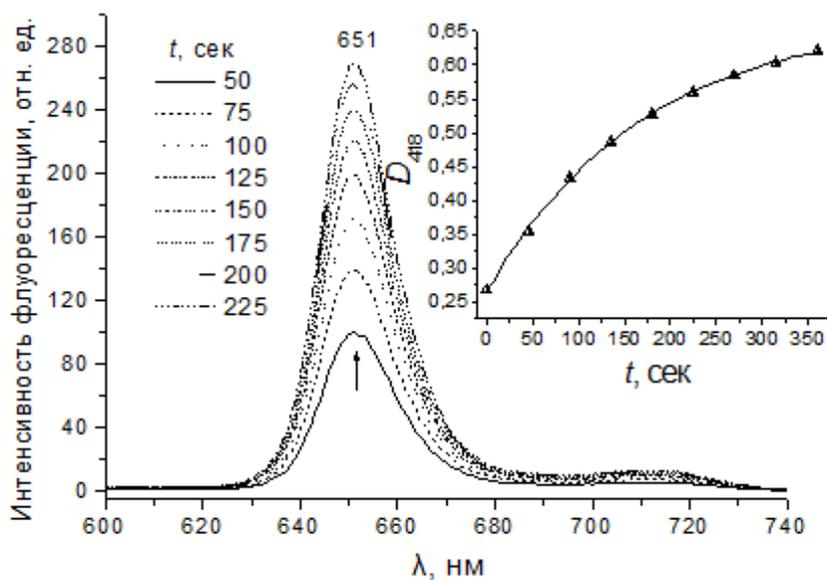
Для гидрофобного ТФП наблюдается депротонирование в процессе солубилизации мономолекулярной формы из подкисленного водного раствора в мицеллы неионогенного ТХ-100, объясняющееся более низким значением диэлектрической проницаемости в гидрофобном ядре мицеллы. В то же время для амфифильного тетрагидроксифенилпорфирина (ТГФП), содержащего полярные гидроксильные группы на периферии макроцикла, способные к образованию

водородных связей, локализация в полиоксиэтиленовом слое не препятствует дипротонированию хромофора в кислой среде. Кроме того, при внесении водной суспензии агрегированного ТФП в мицеллярный раствор ТХ-100 происходит дезагрегация и солюбилизация мономолекулярной формы свободного порфиринового основания, сопровождающаяся ростом интенсивности флуоресценции и поглощения в области полосы Соре при 418 нм (рисунок 4.35б).

Для производных ТФП были получены гибридные ионные ассоциаты с анионными ПАВ при внесении базового раствора порфирина в предмицеллярные



a

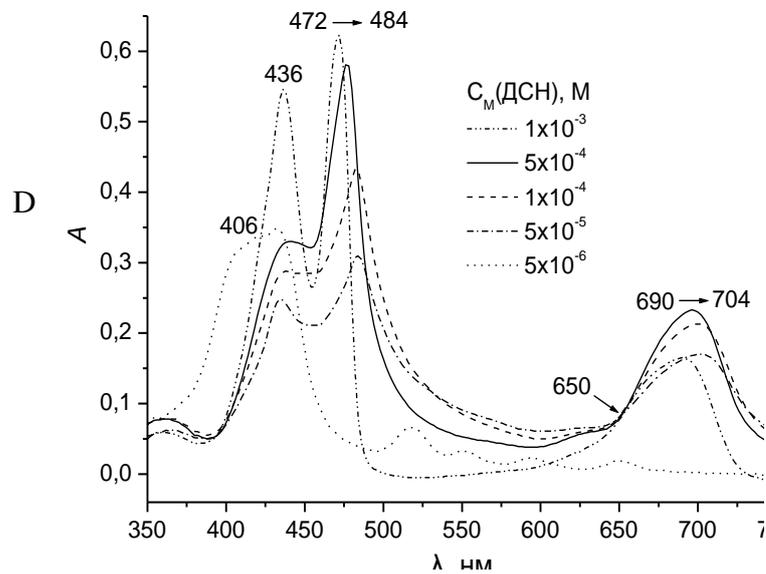


б

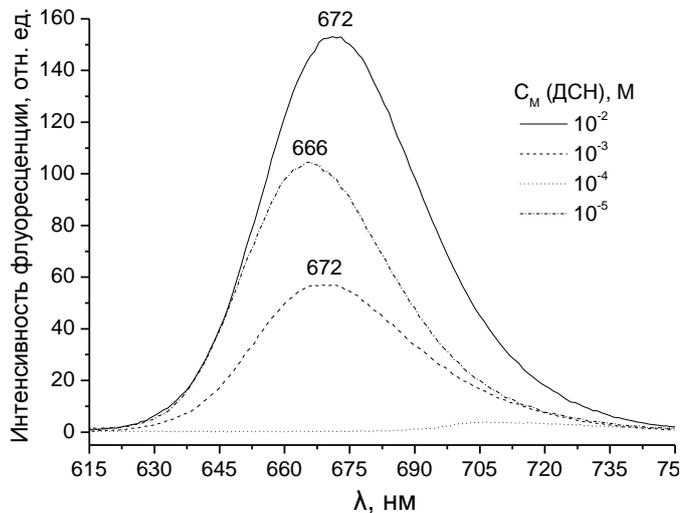
Рисунок 4.35. Электронные спектры ТФП ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) в мицеллярных растворах ПАВ при $\text{pH} < 0.5$ (*a*) и динамика спектров флуоресценции при солюбилизации ТФП в мицеллярном растворе ТХ-100 (*б*).

водные растворы ДСН и АОТ (рН ~ 0.5). Примечательно, что структура и спектральные параметры продуктов не зависят от природы аниона кислоты, используемой для создания кислотной среды.

Полученные ионные ассоциаты по спектральным свойствам соответствуют агрегатам порфиринов J-типа (рисунок 4.36), образованным по типу «кирпичной кладки», в составе супрамолекулярной системы. Образование ионных ассоциатов наблюдается в интервале концентраций ПАВ $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ М с максимальным проявлением агрегации, достигаемом при концентрациях ДСН $5 \cdot 10^{-4}$ М и АОТ $1 \cdot 10^{-4}$ М, что составляет менее 5% от величины ККМ в нейтральном водном



a



б

Рисунок 4.36. Электронные спектры (*a*) и спектры флуоресценции (*б*) ТФП ($3 \cdot 10^{-6}$ М) в зависимости от концентрации ДСН.

растворе, однако, в точности совпадает с предмицеллярной областью концентраций данных ПАВ 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 макроцикла-рецептора, способствуя мостиковому связыванию отдельных хромофоров в ионные ассоциаты J-типа. На рисунке 4.37 показаны возможные структуры фрагментов описанных ионных ассоциатов порфирина-ПАВ (для ТСФП и ТКФП) с участием ДСН [177].

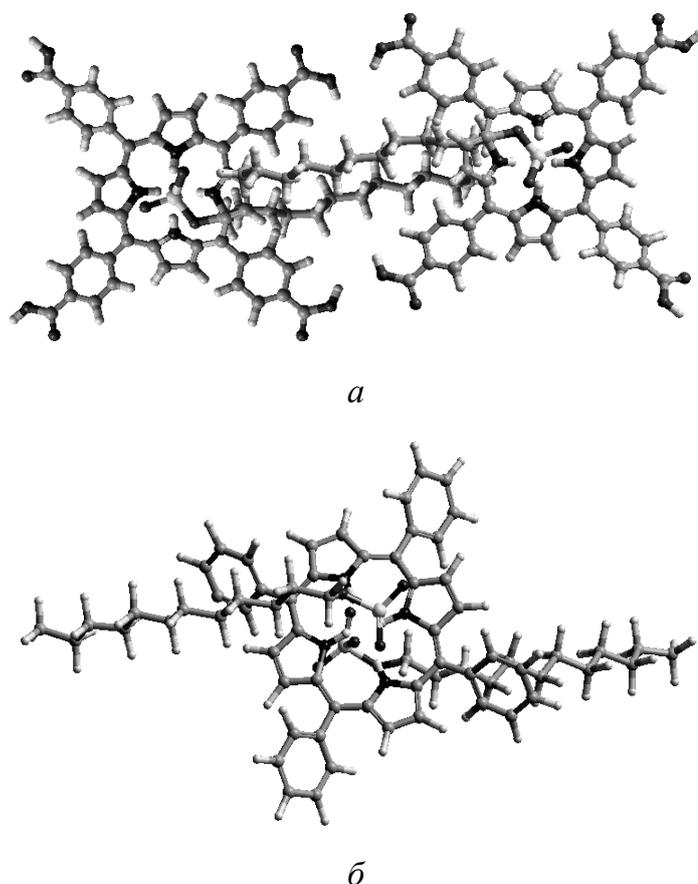


Рисунок 4.37. Предполагаемые молекулярные структуры J-димера ТКФП с участием димера ДСН (*a*) и ионного ассоциата состава ТФП·2ДСН (*б*).

По данным ДСР, размеры ионных ассоциатов состава n ТФП· m ДСН в растворе составляют порядка сотен нанометров, однако со временем они достигают микронных размеров и представляют собой сильно вытянутые анизотропные частицы (рисунок 4.38*a*). УЗ-диспергирование полученной суспензии агрегатов позволило снизить средний размер частиц до нескольких сотен нанометров, однако более мелких частиц получить не удалось. Методом СЭМ установлено, что

высушенные на воздухе частицы ионных ассоциатов состава $n\text{TФП}\cdot m\text{ДСН}$ образованы палочковидными структурами длиной в несколько микрон и толщиной в несколько сотен нанометров (рисунок 4.38б,в).

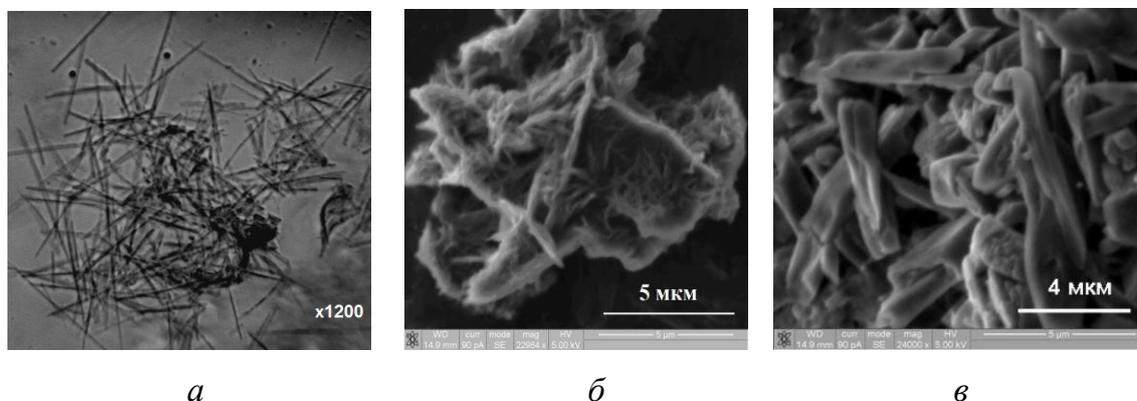


Рисунок 4.38. Оптическая (а) и электронные (б, в) микрофотографии частиц ионных ассоциатов состава $n\text{TФП}\cdot m\text{ДСН}$, высушенных на воздухе.

Для ионных ассоциатов состава $n\text{TФП}\cdot m\text{ДСН}$ также было обнаружено экситонное расщепление в спектрах КД в области характеристических полос поглощения J-агрегатов порфирина, которое является результатом резонансного взаимодействия в системе пространственно-сближенных 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 спектров поглощения и КД в процессе образования ионных ассоциатов $n\text{TФП}\cdot m\text{ДСН}$ показал, что начальные этапы формирования J-агрегатов в растворе, регистрируемые по спектрам поглощения и тушению флуоресценции мономера, не сопровождаются увеличением интенсивности расщепления в спектрах КД, в то время как с ростом линейных размеров агрегатов интенсивность экситонных куплетов и степень их асимметрии заметно возрастает (рисунок 4.39). Это подтверждает основной вклад анизотропного светорассеяния и линейной поляризации в возникновение КД сигнала в данных системах, содержащих стержневидные частицы микронных размеров.

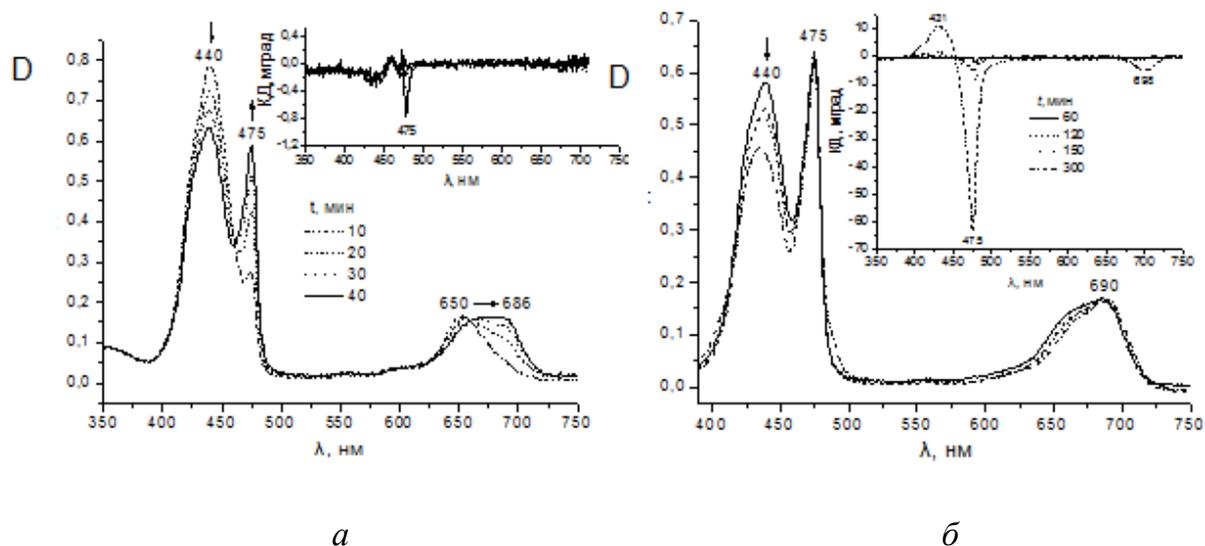


Рисунок 4.39. Динамика изменения спектров поглощения и кругового дихроизма (вставка) в процессе формирования и роста ионных ассоциатов *n*ТФП-*m*ДСН.

Интересно отметить, что аналогичные по составу и спектральным свойствам ионные ассоциаты на основе других производных ТФП обладают аморфной структурой и не имеют выраженной анизотропии, поэтому не обнаруживают экситонных полос в спектрах КД.

Таким образом, показано влияние локализации порфиринового макроцикла в мицеллах ПАВ на кислотно-основных свойств ряда *мезо*-арилзамещенных порфиринов в водных растворах, описан 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

К настоящему времени хорошо изучены и проанализированы механизмы сенсибилизированного образования синглетного кислорода в растворах [178-180], в частности его генерации и тушения биологическими пигментами [181]. В качестве сенсибилизаторов зачастую выступают тетрапирролы [182]. Стандартные схемы предполагают возбуждение сенсибилизатора в первое синглетное состояние S_1^* и дальнейший перенос энергии в комплексе на нижележащий уровень энергии, соответствующий синглетному кислороду ${}^1O_2 ({}^b{}^1\Sigma_g^+)$ или ${}^1O_2 ({}^a{}^1\Delta_g)$. Хотя растворы хлорофилла использовались в качестве сенсибилизаторов, механизмы сенсибилизированного образования синглетного кислорода для систем, включающих магнийхлорофилловый цикл, детально не установлены [183].

Первые систематические исследования природы связи между металлом и порфириновыми циклами выполнены в середине прошлого века [184, 185]. Связывание кислорода с металлопорфиринами изучено достаточно подробно с использованием методов ЯМР [186], УФ- и видимой электронной спектроскопии [187], рентгеноструктурного анализа [188]. В то же время координационные комплексы $(O_2 \dots \text{Хл})$ и $(O_2 \dots \text{Хл} \dots \text{Гис})$, где Гис – гистидин, не рассматривались, хотя такие ассоциаты встречаются в природе, и, таким образом, представляется важным знание их геометрических, электронных и спектральных характеристик. При этом расчеты электронных свойств комплексов $(O_2 \dots \text{Хл})$ и $(O_2 \dots \text{Хл} \dots \text{Гис})$ не выполнялись, анализ природы связи $\text{Mg}-O_2$ не проводился, механизмы сенсибилизированного образования синглетного кислорода досконально не изучены.

Таким образом, возникает важная задача установить наиболее вероятные каналы генерации синглетного кислорода, сенсибилизированной хлорофиллом в комплексах ${}^{1,3,5}(O_2 \dots \text{Хл})$ и ${}^{1,3,5}(O_2 \dots \text{Хл} \dots \text{Гис})$ и оценить роль молекулы гистидина в этих процессах, определить геометрическую структуру равновесных состояний

комплексов, выявить устойчивые интермедиаты, включающие синглетный кислород и/или возбужденные состояния хлорофилла.

В качестве модели хлорофилла был выбран магниевый комплекс хлорина без заместителей, в дальнейшем обозначаемый Хл1. Расчеты комплексов Хл1, O₂...Хл1, O₂...Хл1...Гис проводили в программе Firefly QC, частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [114]. Ограничения по симметрии не накладывались (использовалась точечная группа симметрии C₁). Оптимизацию геометрии проводили методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в рамках ограниченного метода Хартри-Фока для открытых оболочек. Для атомов молекулы кислорода использовался базис 6-31G(2d), для всех остальных атомов – базис 6-31G.

Результаты, полученные после оптимизации геометрии комплексов Хл1, O₂...Хл1, O₂...Хл1...Гис, использовались для расчета канонических орбиталей методом ROHF. Известно, что в расчетах ROHF теорема Купманса (энергия ВЗМО равна первому потенциалу ионизации молекулы) не выполняется [189]. Для исправления этой ошибки используются канонические орбитали, получаемые установкой параметров оператора \hat{R} : $A_{(cc)} = 0.0$, $A_{(oo)} = 1.0$, $A_{(vv)} = 1.0$, $B_{(cc)} = 1.0$, $B_{(oo)} = 0.0$, $B_{(vv)} = 0.0$ [190]. Увеличение параметра $B_{(cc)}$ позволяет получить правильную заселенность МО и обойти принцип Aufbau (энергии дважды занятых МО меньше энергий однократно занятых МО, меньше энергий свободных МО) [191]. В расчетах для получения канонических орбиталей использовали параметры $A_{(cc)} = 0.0$, $A_{(oo)} = 1.0$, $A_{(vv)} = 1.0$, $B_{(cc)} = 10.0$, $B_{(oo)} = 0.0$, $B_{(vv)} = 0.0$. Стоит отметить, что увеличение параметра $B_{(cc)}$ позволяет не только получить правильные энергии МО, но и улучшить сходимость расчетов для металлокомплексов порфиринового ряда.

На канонических орбиталях для всех исследуемых модельных комплексов проведены расчеты CASSCF [192]. Активное пространство (АП) комплекса Хл1 (4, 4) было выбрано в соответствии с четырехорбитальной моделью Гутермана [193], предложенной для порфиринов. Орбиталям металлопорфиринов a_{2u} , a_{1u} , e_g , e_g соответствуют орбитали Хл1 $1a_2$, $1b_2$, $2a_2$, $2b_2$. Для систем O₂...Хл1 и O₂...Хл1...Гис в АП (12, 10) были включены четыре π -орбитали порфиринового кольца $1a_2$, $1b_2$, $2a_2$, $2b_2$ и шесть орбиталей молекулы кислорода: $3\sigma_g$, π_u , π_u , π_g ,

π_g , $3\sigma_u$, так как известно, что для качественного воспроизведения возбужденных состояний молекулы кислорода в АП необходимо включать не менее шести его молекулярных орбиталей. Расчеты поправок второго порядка к энергии в рамках расширенного метода многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущения (ХМСQDPT2) проводили в том же АП, что и в методе CASSCF.

При построении межмолекулярных кривых сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) методом CASSCF учитывалось только изменение расстояния $R(\text{Mg}-\text{O}_2)$ при неизменных остальных геометрических параметрах, рассчитанных в процессе оптимизации методом DFT в комплексах ${}^3(\text{O}_2\dots\text{Хл1})$; ${}^3(\text{O}_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис})$.

Электрические дипольные моменты переходов были рассчитаны для разрешенных по спину синглет-синглетных S–S и триплет-триплетных T–T переходов на основе метода MRCI в АП (12, 10) и методом ХМСQDPT2 с использованием исходных функций, полученных в расчетах CASSCF. Моменты запрещенных по спину синглет-триплетных переходов S–T были рассчитаны с учетом спин-орбитального взаимодействия (COB) в одночастичном приближении оператора COB.

Результаты оптимизации геометрических параметры Хл1 и комплексов с кислородом ($\text{O}_2\dots\text{Хл1}$), ($\text{O}_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис}$) методом DFT/RO-B3LYP (рисунок 5.1) свидетельствуют, что в триплетном кислородном комплексе ${}^3({}^3\text{O}_2\dots\text{Хл1})$ отмечается незначительный выход атома магния из плоскости макрогетероцикла на 0.046 Å в направлении молекулярного кислорода [194]. Связывание гистидина с ${}^3({}^3\text{O}_2\dots\text{Хл1})$ в комплексе ${}^3({}^3\text{O}_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис})$ приводит к существенному сдвигу атома магния в сторону молекулы гистидина на 0.450 Å. Размеры полости хлорина в комплексе с гистидином ${}^3(\text{O}_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис})$ на 0.020 Å больше, чем в комплексе ${}^3(\text{O}_2\dots\text{Хл1})$. В равновесных состояниях ${}^3({}^3\text{O}_2\dots\text{Хл1})$ и ${}^3({}^3\text{O}_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис})$, молекула кислорода остается в триплетном состоянии. Угол $\angle\text{Mg}-\text{O}-\text{O}$ в комплексе без гистидина составляет 122.5°, в комплексе с гистидином – 118.6°. Рассчитанное в рамках DFT/RO-B3LYP равновесное расстояние $R(\text{Mg}-\text{O}_2)$ в комплексе без гистидина меньше (2.76 Å), чем в комплексе с гистидином (3.23 Å).

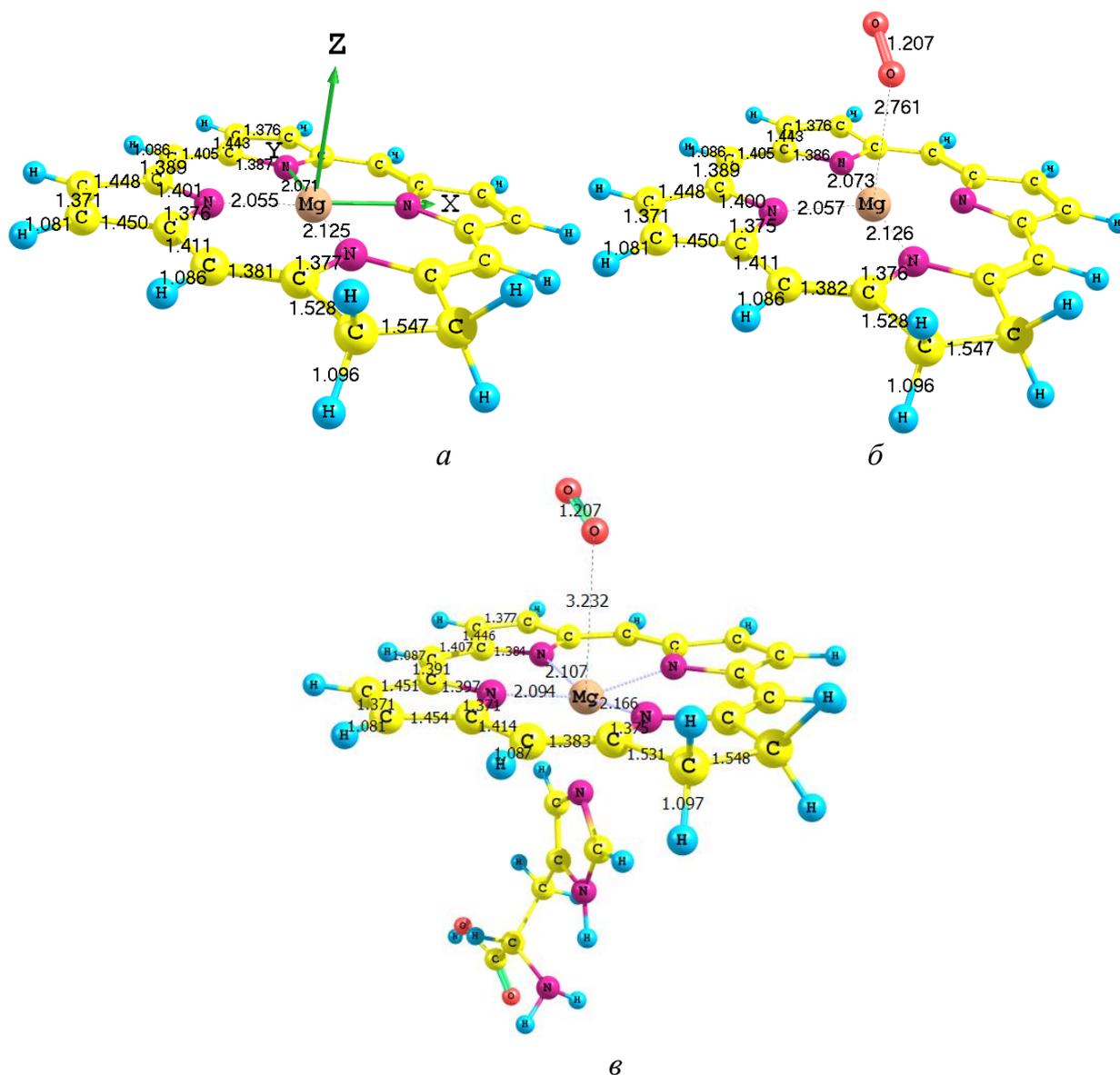


Рисунок 5.1. Геометрическая структура комплексов: $^1\text{Хл1}$ (а); $^3(\text{O}_2\text{...Хл1})$ (б); $^3(\text{O}_2\text{...Хл1...Гис})$ (в). Длины связей приведены в Å.

При изучении спектров КР и эффекта Мессбауэра до сих пор существуют противоречия в интерпретации природы связи металлокомплексов тетрапирролов с кислородом [195]. Взаимодействие молекулярного кислорода с магниевым комплексом хлорина $^3(\text{O}_2\text{...Хл1})$ без белкового остатка, моделируемого молекулой гистидина, не приводит к необратимому связыванию с атомом магния ($R(\text{Mg}-\text{O}_2) = 3.1 \text{ \AA}$, $D_e = 0.037 \text{ эВ}$), в отличие от комплексов ($\text{O}_2\text{...Fe-порфирин}$), ($\text{O}_2\text{...Со-порфирин}$), для которых только присутствие молекулы гистидина предохраняет ион металла от окисления [108, 196, 197]. Причина этого кроется в отсутствии у магния d -электронов, участвующих в связывании в случае порфириновых комплексов кобальта и железа.

В отличие от оксигемоглобина в магниевых комплексах два электрона не спариваются на одной из разрыхляющих π_g -орбиталей O_2 . Слабое межмолекулярное взаимодействие кислорода с магнием обеспечивается главным образом обменными взаимодействиями, а не π_g -МО, которые лишь незначительно смешиваются с $2p$ -АО атомов азота и углерода (рисунок 5.2*а,б*). Расстояния N–O между атомами кислорода и атомами азота пиррольного кольца остаются достаточно большими $R(N-O) = 3.48-3.50 \text{ \AA}$, и связи Mg–N (лиганд–металл) не ослаблены $R(Mg-N) = 2.06-2.13 \text{ \AA}$, поскольку нет усиления связи N–O. Перенос зарядовой плотности между кислородом и порфириновым кольцом отсутствует.

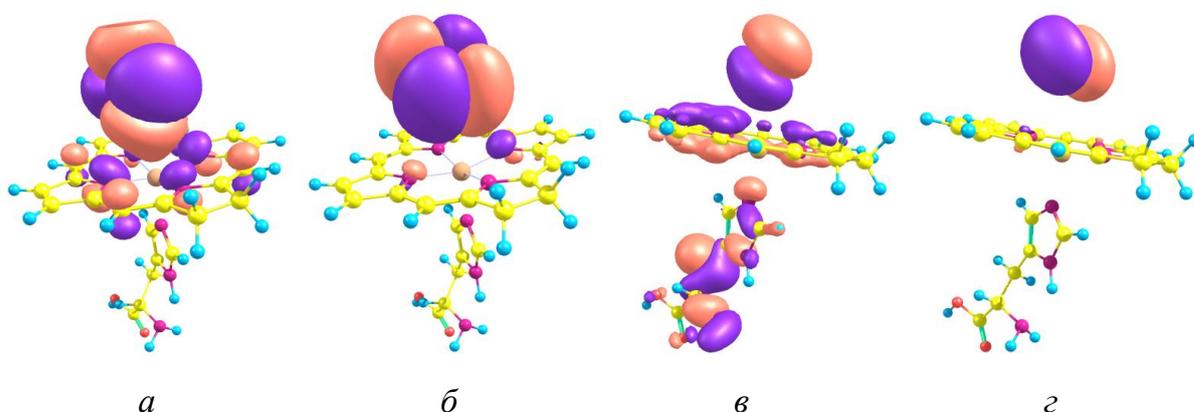


Рисунок 5.2. МО комплекса $O_2 \dots Хл1 \dots Гис$, имеющие наибольший вклад от π_g - (*а, б*) и π_u -МО (*в, з*) молекулы кислорода.

Равновесные расстояния $R(Mg-O_2)$, полученные в расчетах CASSCF (12, 10) для основных состояний комплексов ${}^3(O_2 \dots Хл1)$, ${}^3(O_2 \dots Хл1 \dots Гис)$, составляют соответственно 3.1 \AA и 3.5 \AA . Это существенно больше расстояний, полученных в методе DFT, однако результаты CASSCF (12, 10) представляются нам более достоверными, поскольку энергии диссоциации комплексов, рассчитанные в рамках этого метода, вполне адекватны.

Каждое возбужденное состояние комплексов $(O_2 \dots Хл1)$, $(O_2 \dots Хл1 \dots Гис)$ можно отнести к локальным возбуждениям в отдельных молекулах, содержащим незначительные примеси других электронных конфигураций.

Из расчетов *ab initio* и DFT следует, что связь с кислородом в $(O_2 \dots Хл1)$ и $(O_2 \dots Хл1 \dots Гис)$ не только в основном, но и во всех других возбужденных состояниях в значительной степени имеет слабый межмолекулярный характер.

Энергии распада кислородных комплексов без гистидина, полученные в рамках метода CASSCF (12, 10), лежат в интервале 0.020–0.092 эВ. Наиболее устойчивыми состояниями комплексов являются состояния $(a \cdot T_1)$, $(a \cdot T_2)$, $(a \cdot T_4)$, $(b \cdot T_1)$, $(b \cdot T_2)$, $(b \cdot T_4)$, $(a \cdot S_1)$, $(b \cdot S_1)$ с $D_e = 0.046–0.092$ эВ, а также состояния $(X \cdot T_1)$, $(X \cdot T_2)$, $(X \cdot T_4)$, $(X \cdot S_1)$, $(X \cdot Q_1)$. Здесь и далее символом S обозначаются синглетные состояния хлорофилла, T – триплетные, Q – квинтетные. Символами a, b состояния соответствующие синглетному кислороду ${}^1O_2 (a^1\Delta_g)$, ${}^1O_2 (b^1\Sigma_g^+)$ соответственно.

Пологие, практически плоские кривые с минимумами при $R(\text{Mg}-\text{O}) = 3–4 \text{ \AA}$ и энергиями диссоциации $D_e = 0.020–0.045$ эВ характерны для состояний $(X \cdot T_3)$, $(a \cdot T_3)$, $(b \cdot T_3)$, $(X \cdot S_2)$, $(a \cdot S_2)$, $(b \cdot S_2)$. В присутствии гистидина состояния, соответствующие взаимодействию синглетного кислорода с металлопорфирином: $(a \cdot S_0)$, $(a' \cdot S_0)$, $(b \cdot S_0)$, менее связаны.

Важным эффектом, выявленным для основных состояний в комплексах ${}^3({}^3O_2 \dots \text{Хл1})$, ${}^3({}^3O_2 \dots \text{Хл1} \dots \text{Гис})$ на основе *ab initio* расчетов, является смешивание одной из π_u -МО кислорода, ответственной за формирование возбужденных состояний Герцберга с, А, А' в O_2 , с МО гистидина (рисунок 5.2в,г). Это приводит к изменению коэффициентов конфигурационного взаимодействия (КВ) в возбужденных состояниях комплекса $(c^1\Sigma_u^- \cdot S_0)$; $(A' \cdot {}^3\Delta_u \cdot S_0)$; $(A^3\Sigma_u^+ \cdot S_0)$, обозначаемых в дальнейшем с, А', А, по сравнению с коэффициентами КВ для этих состояний в молекулярном кислороде. Значительное смешивание МО гистидина с орбиталями Хл1 $1a_2$, $1b_2$, $2a_2$, $2b_2$ должно сказываться на величине энергий возбужденных состояний, а также на взаимном расположении их электронных межмолекулярных термов. Это объясняет относительную устойчивость перечисленных состояний кислородных комплексов с Хл1. Таким образом, можно предсказать, что расположение молекулы гистидина относительно макрокольца будет сказываться на характере связывания молекулы кислорода в возбужденных состояниях с центральным атомом металла для любого порфиринового металлокомплекса и на энергиях возбужденных состояний порфиринового цикла.

Присутствие гистидина является причиной индуцирования (за счет межмолекулярного взаимодействия) не только излучательных переходов (b–a) и (a X), что обеспечивает дезактивацию синглетного кислорода [198–202], но и

электродипольных переходов (с-X), (A'-X), (A-X), которые в молекуле O₂ также запрещены и проявляются только вследствие СОВ [203, 204].

Необходимо заметить, что взаимодействие гистидина в кислородных комплексах (O₂...Хл1...Гис) сказывается не только на излучательной, но и на безызлучательной дезактивации возбужденных состояний (O₂...Хл1). На основе экспериментальных данных установлено, что фотосенсибилизированная генерация ¹O₂(^a1Δ_g) в присутствии хлорофилла происходит в результате переноса энергии от триплет-возбужденных состояний ³O₂(X³Σ_g⁻·Хл(T₁, T₂)) на кислород [205].

Считают, что хлорофилл в возбужденном синглетном (S^{*}₁) состоянии, находясь в контакте с триплетным кислородом ³(X³Σ_g⁻·S^{*}₁), безызлучательно дезактивируется в процессе переходов ³(X³Σ_g⁻·S^{*}₁) — ^{3,1}(X³Σ_g⁻·T^{*}₁) — ¹(^a1Δ_g·S₀). Последнее состояние, распадаясь, дает синглетный кислород, присутствие которого фиксируется напрямую по излучению или косвенно по продуктам характерных окислительных реакций. Рассчитав константы скорости переноса энергии в комплексах без Гис и с Гис, можно предсказать генерацию синглетного кислорода в комплексе (O₂...Mg-Хл1) по различным каналам (рисунок 5.3) [194].

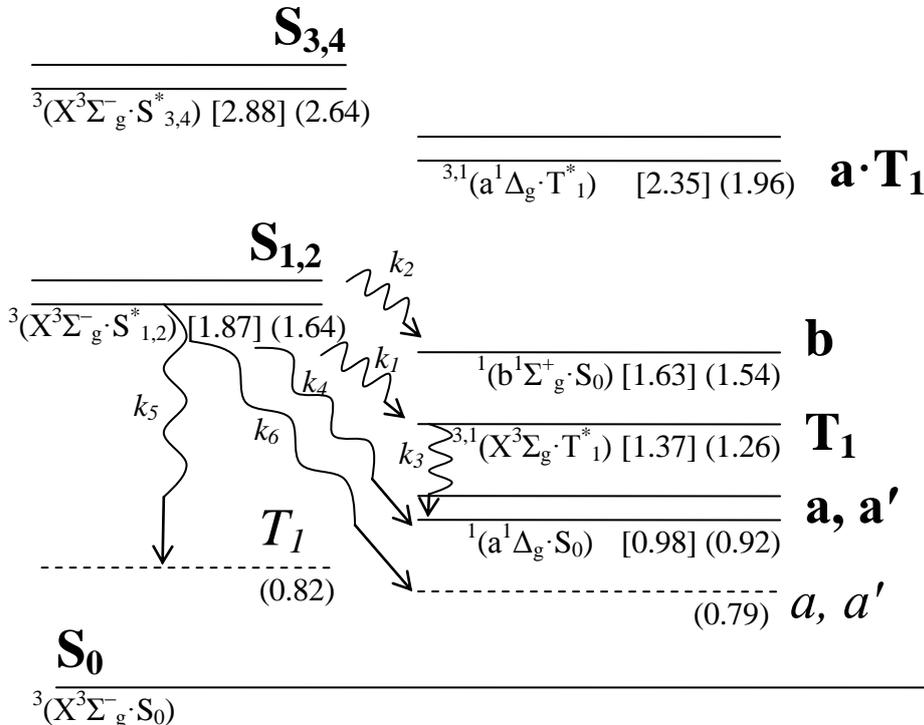
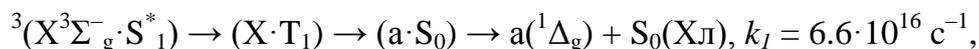
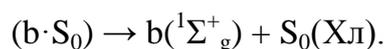


Рисунок 5.3. Расположение энергетических уровней в комплексе O₂...Хл1. Штриховые линии соответствуют энергетическим уровням в присутствии гистидина O₂...Хл1...Гис. В квадратных скобках указаны экспериментальные значения энергии, в круглых – рассчитанные методом ХМСQDPT2, эВ.

Результаты расчетов свидетельствуют, что константы безызлучательной дезактивации состояния ${}^3(X^3\Sigma_g^-\cdot S^*_1)$ в $(X\cdot T_1)$ и $(b\cdot S_0)$ сравнимы по величине (10^{16} c^{-1}), а процессы переноса энергии могут реализоваться, вызывая генерацию синглетного кислорода по общепринятому механизму:



либо при распаде комплексов:



Согласно расчетам, в комплексе $(O_2\dots\text{Хл1})$ наиболее вероятен процесс безызлучательного триплет-синглетного переноса энергии ${}^3(X^3\Sigma_g^-\cdot S^*_1) \rightarrow {}^1(a\cdot S_0)$. Несмотря на то, что этот переход запрещен по спину, такой механизм переноса энергии может конкурировать с общепринятым механизмом сенсibilизированного образования синглетного кислорода $a({}^1\Delta_g)$ при участии первого триплетного состояния хлорофилла ${}^3(X\cdot T_1)$. Тем более, что безызлучательная константа интеркомбинационной конверсии ${}^3(X\cdot T_1) \rightarrow {}^1(a\cdot S_0)$ $k_3 = 9.3 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ и электродипольный момент этого синглет-триплетного излучательного перехода характеризуют данные процессы как относительно медленные.

Возрастание константы $k_5 = 5.9 \cdot 10^{25} \text{ c}^{-1}$ (ХМСQDPT2) безызлучательного перехода ${}^3(X^3\Sigma_g^-\cdot S^*_1) \rightarrow (X\cdot T_1)$ в комплексе $O_2\dots\text{Mg-Хл1}\dots\text{Гис}$ и неравенство $k_5 > k_6$ свидетельствуют, что перенос энергии от сенсibilизатора к кислороду с участием триплетного $X\cdot T_1$ состояния Хл1 остается наиболее вероятным из всех рассмотренных каналов.

Присутствие молекулы гистидина обуславливает уменьшение энергетического расщепления (T_1-S_0) до значения 0.82 эВ, что делает такие комплексы не активными в фотосенсibilизированном Т-Т-переносе энергии с образованием синглетного кислорода, требующего энергии ~ 1 эВ.

Понижение энергии состояний ${}^{3,1}(X\cdot T_1)$ в комплексе $O_2\dots\text{Mg-Хл1}\dots\text{Гис}$ по сравнению с комплексом $O_2\dots\text{Хл1}$ объясняется изменением структуры МО: $1a_2$, $1b_2$, $2a_2$, $2b_2$, ответственных за формирование возбужденных состояний ${}^{3,1}(X\cdot T_1)$ комплекса $O_2\dots\text{Хл1}\dots\text{Гис}$ и изменением величины обменных интегралов, включающих данные орбитали. Коэффициенты АО, входящие в МО Mg-Хл1 искажаются при связывании молекулы гистидина с металлокомплексом,

обеспечивают возрастание обменных интегралов, содержащих эти МО и понижение энергий возбужденных состояний ${}^{3,1}(X\cdot T_1)$.

Таким образом, с использованием методов DFT, CASSCF, SA-CASSCF, MCQDPT2, XMCQDPT2 рассчитаны значения энергии межмолекулярного взаимодействия кислорода в основном и возбужденных состояниях с электронно-возбужденными и невозбужденными модельными комплексами хлорофилла. Детально рассмотрено влияние гистидина на вероятность сенсibilизированной модельным комплексом хлорофилла генерации синглетного кислорода. Синглетный кислород $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ образует малоустойчивые интермедиаты с возбужденными синглетными и триплетными состояниями магнийхлорина. Слабая межмолекулярная связь в кислородных комплексах обеспечивается обменными взаимодействиями.

Координация гистидина в комплексе $O_2\cdots Hl1\cdots His$ приводит к изменению излучательных и безызлучательных характеристик по сравнению с $O_2\cdots Hl1$ и уменьшению энергетического расщепления (T_1-S_0) до значения 0.82 эВ, недостаточного для спиновой конверсии кислорода.

5.2. Образование синглетного кислорода при фотосенсibilизации магниевыми комплексами тетрапирролов

Важнейшую роль в эффективных фотохимических процессах играет возможность непрерывного образования долгоживущих возбужденных состояний. В силу спинового запрета фосфоресценции (наиболее часто, это излучательный переход T_1-S_0) время жизни триплетных состояний обычно составляют 10^{-3} с и выше, тогда как характерное время жизни синглетных состояний оценивается как 10^{-9} – 10^{-8} с. В случае тетрапиррольных фотосенсibilизаторов генерация долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом характерна для безметалльных порфиринов и родственных им соединений, а также их комплексов с металлами, не содержащих неспаренные d -электроны. Важнейшим фотобиологическим представителем ТП с непереходным металлом магнием является хлорофилл и ряд его природных и синтетических аналогов. Напротив, для комплексов ТП с металлами с незаполненными d -оболочками в результате сильного обменного взаимодействия неспаренных электронов металла с

молекулярными орбиталями порфиринового макрогетероцикла наблюдаются высокие константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных состояний [123].

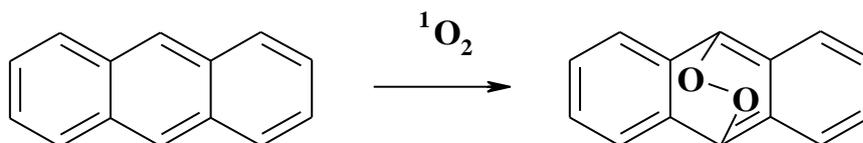
При фотовозбуждении хлорофилла *a* генерация первого триплетного состояния T_1 происходит с высоким квантовым выходом (~60%) [206]. Возбужденное состояние T_1 имеет энергию 11325 см^{-1} (1.37 эВ) и лежит на 3775 см^{-1} (0.50 эВ) ниже уровня S_1 (рисунок 5.3) [4]. Время жизни состояния T_1 , измеренное при 77 К, оказалось равным 2.0-2.7 мс, а квантовый выход фосфоресценции из состояния T_1 крайне мал даже в твердых низкотемпературных матрицах этанола, эфира, пиридина, липосомальных растворов и не превышает $(1-3) \cdot 10^{-5}$ [207] (для сравнения, квантовый выход флуоресценции Хл из состояния S_1 в зависимости от микроокружения составляет 0.20-0.35 при 293 К и 0.55 при 77 К). Таким образом, излучательные процессы из триплетных состояний Хл практически не конкурируют с фотосенсибилизированными реакциями, и в присутствии кислорода воздуха происходит генерация синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ с квантовым выходом, близким к величине квантового выхода образования состояния T_1 [205].

Вместе с тем первичный фотохимический акт разделения зарядов в природном фотосинтезе осуществляются при участии Хл и его надмолекулярных комплексов в первом синглетном возбужденном состоянии S_1 [163, 164, 208]. Фотохимическая роль триплетных состояний хлорофилла остается не до конца ясной в настоящее время, и наиболее часто с ней связывают патологические фотосенсибилизированные деструктивно-модификационные реакции, опосредованные действием $^1\text{O}_2$ и активными радикальными и ион-радикальными продуктами его превращения. Учитывая влияние гистидина, можно считать, что в норме в хлоропластах образование $^1\text{O}_2$ невозможно [194], тогда как некоординированный Хл и родственные ему соединения являются эффективными фотосенсибилизаторами генерации $^1\text{O}_2$.

Данный раздел посвящен выявлению особенностей фотосенсибилизированной магниевыми комплексами тетрапирролов генерации $^1\text{O}_2$, установлению механизма взаимодействия $^1\text{O}_2$ с Mg-тетрапирролами (см. рисунок 2.3), а также установлению закономерностей накопления продуктов

превращения $^1\text{O}_2$ в органической и водной фазах с использованием физико-химических методов [209].

Оценку эффективности генерации $^1\text{O}_2$ во многих случаях, в том числе и для многокомпонентных систем, удобно проводить по анализу кинетики накопления стабильных продуктов его превращений. Применительно к органическим средам тестовой реакцией на генерацию $^1\text{O}_2$ является фотоокисление антрацена (Ан) до эндопероксида [210]:



Максимумам полос поглощения Ан соответствуют $\lambda_{\text{max}} = 326, 340, 362$ и 378 нм. Спектр растворов смеси Ан-тетрапиррол представляет собой простую суперпозицию индивидуальных спектров без изменения положения исходных полос и экстинкции. В диапазоне $326\text{-}378$ нм АнО₂ не имеет полос поглощения. Фотолиз систем Ан/тетрапиррол проводили светом с $\lambda_{\text{ph}} < 630$ нм, так что свет поглощался только молекулами хлорина. Оптическая плотность растворов в ходе фотолиза снижалась в области поглощения Ан, что позволило следить за кинетикой накопления эндопероксида антрацена АнО₂. На рисунке 5.4 показаны в качестве примера кинетические зависимости окисления Ан при фотосенсибилизации Хл и ПХл. Как видно, оба хлорина проявляют активность в генерации $^1\text{O}_2$, которая зависит от структуры пигмента и среды. Также на рисунке 5.4 показано, что использование фотолизуемого света с $\lambda_{\text{ph}} < 630$ нм не приводит к окислению Ан в отсутствие ТП, тогда как более коротковолновый свет вызывал окисление Ан за счет реакций циклоприсоединения [111] и, вероятно, автофотосенсибилизированного образования $^1\text{O}_2$ (энергия триплетного уровня Ан составляет 1.85 эВ [4], что выше затрат на спиновую конверсию $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$, равную ~ 1 эВ).

На рисунке 5.5 приведены зависимости количества образующегося АнО₂ от числа поглощенных фотосенсибилизаторами Хл и ПХл квантов света, определенные с использованием соответствующих кинетических данных.

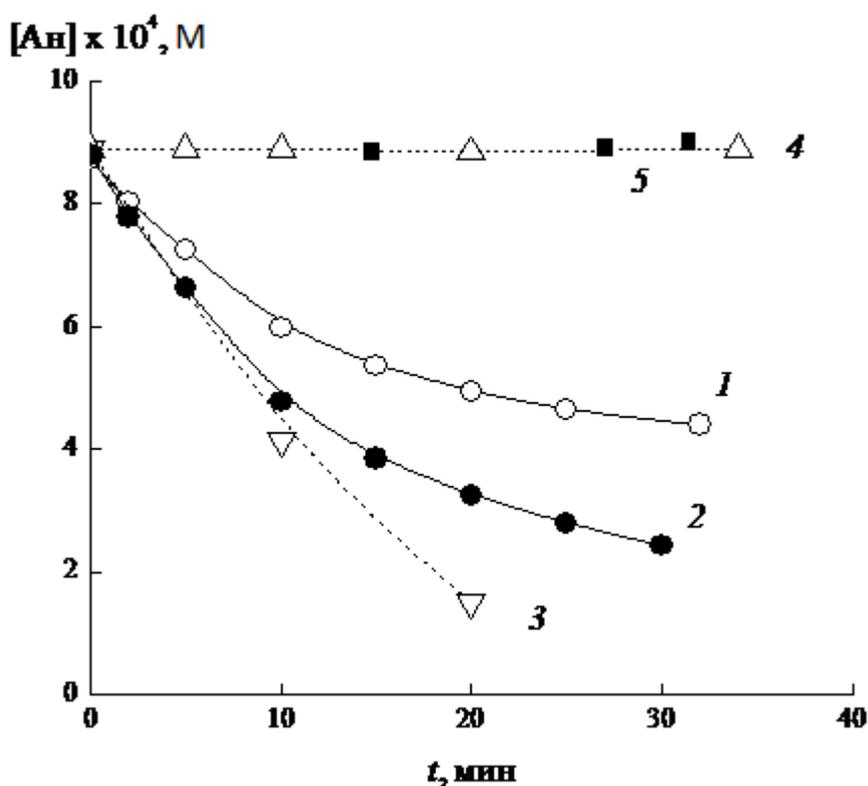
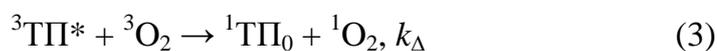


Рисунок 5.4. Кинетические кривые окисления Ан в присутствии Хл в CCl_4 (1), ПХл в D_2O с 1% ТХ-100 (2) и в чистом CCl_4 (3-5) при фотолизе светом с $\lambda_{\text{ph}} > 630$ (1-3), в отсутствие ТП (4) и в отсутствие освещения (5).

Аналогичные зависимости были получены и для других хлоринов. В таблице 5.1 представлены рассчитанные значения эффективных констант скорости образования AnO_2 ($k_{\text{эф}}(\text{AnO}_2)$) и квантовые выходы этой реакции ($\Phi(\text{AnO}_2)$) [211].

Процесс, происходящий при фотовозбуждении хлоринов в системах, содержащих антрацен и кислород, включает следующие стадии [210]:



Здесь ТП – тетрапиррол (в данном случае хлорин), $k_{\text{СТ}}$ – константа скорости интеркомбинационной конверсии, k_{Δ} – константа скорости тушения триплетного

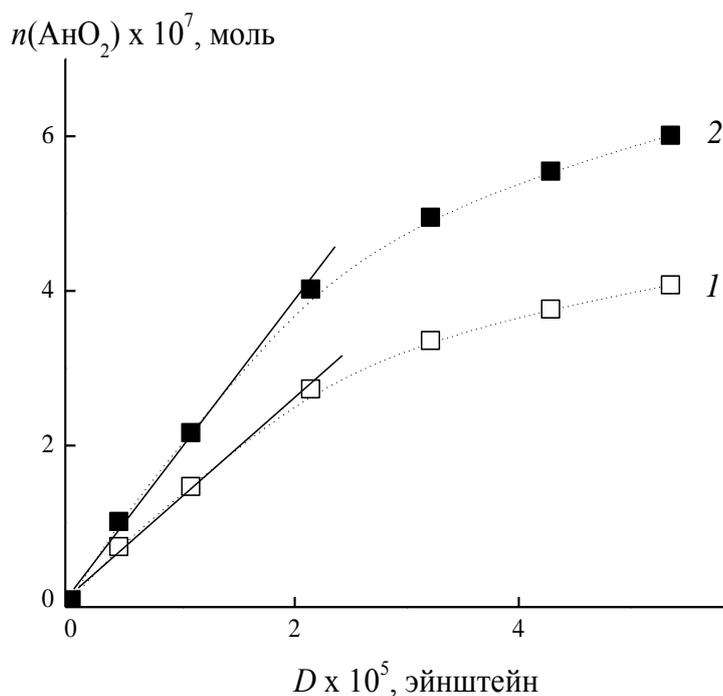


Рисунок 5.5. Зависимости количества образующегося AnO_2 в присутствии Хл ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в CCl_4 (1) и ПХл ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в D_2O с 1% ТХ-100 (2) от дозы поглощенного хлоринами света.

состояния ТП кислородом, k_1 – константа скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ (величина, обратная времени жизни), k_2 – константа скорости реакции $^1\text{O}_2$ с антраценом.

Величину квантового выхода $\Phi(\text{AnO}_2)$ можно представить как $\Phi(\text{AnO}_2) = \Phi_T \gamma_\Delta \gamma(\text{AnO}_2)$, Φ_T – квантовый выход образования триплетного состояния хлорина, γ_Δ – вероятность образования $^1\text{O}_2$ при тушении триплетного состояния хлорина молекулярным кислородом, $\gamma(\text{AnO}_2)$ – вероятность окисления антрацена до эндопероксида. Произведение $\Phi_T \gamma_\Delta$ представляет собой абсолютный квантовый выход генерации синглетного кислорода $\Phi(^1\text{O}_2)$.

Вероятность образования $^1\text{O}_2$, определенная из кинетического анализа тушения $^3\text{TP}^*$ кислородом [212] $\gamma_\Delta = k_\Delta [\text{O}_2] \tau_T / (1 + k(\text{O}_2) [\text{O}_2] \tau_T)$, где τ_T – время жизни $^3\text{TP}^*$ в присутствии кислорода, $k(\text{O}_2)$ – константа скорости тушения триплетного состояния хлорина кислородом, включающая все типы тушения. Для свободных оснований хлорина, их комплексов с магнием и других непереходных металлов известно, что $\tau_T \geq 0.1 \text{ мс}$ и $k(\text{O}_2) = (2 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [213-215].

Таблица 5.1. Квантовые выходы и константы скорости фотосенсибилизированного образования AnO_2 и H_2O_2 .

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 [2]	0.012	68	–	–
Хл	$\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	$\sim 0.57^*$	0.012	66	0.00011	12
Хл	CHCl_3	$\sim 0.06^*$	0.0021	12	–	–
Хл	$\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$	$< 0.02^*$	< 0.001	< 0.1	$< 10^{-5}$	< 0.1
Хл	$\text{H}_2\text{O}/\text{Cg}$	–	–	–	0.00017	–
Хл	$\text{TЭА}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cg}$	–	–	–	0.00026	–
Хл	$\text{Морф}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cg}$	–	–	–	0.00031	–
Хл	$\text{Гис}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cg}$	–	–	–	0.00043	–
Хл	$\text{ТХ-100}/\text{H}_2\text{O}$	$\sim 0.06^*$	0.0021	10	0.00002	4.1
Хл	$\text{ТХ-100}/\text{D}_2\text{O}$	0.35 [2]	0.0072	36	0.00007	8.1
БХл	CCl_4	0.60 [2]	0.013	73	–	–
ПХл	$\text{ТХ-100}/\text{D}_2\text{O}$	0.84 [5]	0.019	86	0.00016	18
Фф	$\text{ТХ-100}/\text{D}_2\text{O}$	$\sim 0.35^*$	0.0024	94	–	–
Фф	$\text{H}_2\text{O}/\text{Cg}$	–	–	–	0.00042	–
МгФц	$\text{ТХ-100}/\text{D}_2\text{O}$	0.06-0.3**	0.0068	34	0.00008	10.2
МгФц	$\text{ДМФА}/\text{H}_2\text{O}$	–	< 0.001	< 0.1	$< 10^{-5}$	< 0.1

Примечание. *Приблизительные значения $\Phi(^1\text{O}_2)$ оценены на основании известных данных о времени жизни $^1\text{O}_2$ в различных растворителях или значений $\Phi(^1\text{O}_2)$, известных для родственных соединений в аналогичных условиях (например, Фф и бактериофеофитин) [206, 212, 216-218]. **Для МгФц величина $\Phi(^1\text{O}_2)$, предположительно, должна быть близка к $\Phi(^1\text{O}_2)$ для комплексов фталоцианинов с непереходными металлами [130, 219].

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 , $k(\text{O}_2)$ и $[\text{O}_2]$ в выражение для γ_Δ приведет к упрощенной зависимости $\gamma_\Delta = k_\Delta / k(\text{O}_2)$. Однако, было установлено, что для мономерных хлоринов и порфиринов генерация $^1\text{O}_2$ является доминирующим процессом тушения $^3\text{ТП}^*$, и на практике константы k_Δ и $k(\text{O}_2)$ не различаются сильнее, чем в 0.7-1.26 раз [182, 220-223], что позволяет принять $\Phi_T \approx \Phi(^1\text{O}_2)$. Это условие получило экспериментальное подтверждение для Хл и

ряда родственных ему соединений [182, 224]. Таким образом, квантовые выходы генерации триплетных возбужденных состояний ТП легко оценить с хорошей точностью в том случае, когда существует возможность прямого определения квантового выхода фотосенсибилизированного образования $^1\text{O}_2$ методом время-разрешенного измерения его фосфоресценции (в области 1270 нм) при импульсном лазерном возбуждении. В случаях, когда такое измерение затруднено, полезно использование специфичных к $^1\text{O}_2$ соединений, как антрацен.

В соответствии со схемой процесса фотосенсибилизированного окисления Ан величина $\gamma(\text{AnO}_2)$ определяется как $\gamma(\text{AnO}_2) = k_2[\text{O}_2] / (k_1 + k_2[\text{O}_2])$. Константу k_1 можно вычислить из данных о времени жизни $^1\text{O}_2$, измеренных для многих растворителей. Так, в EtOH оно составляет 15 мкс, в D₂O – 67 мкс, в смеси EtOH/D₂O – 26 мкс, в бензоле – 31 мкс [218], в CHCl₃ – 60 мкс, в CCl₄ – 700 мкс [217]. Значение константы k_2 было определено из известных величин $\Phi(^1\text{O}_2)$, $\Phi(\text{AnO}_2)$ и k_1 для свободных оснований ТП в хлороформе. Для данного типа комплексов значение k_2 оказалось не зависящим от структуры порфирина и равным $(6.1-6.3) \cdot 10^5$ л/моль с [210].

Из сопоставления данных, приведенных в таблице 5.1, 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 $^1\text{O}_2$ комплексами ТП, обсуждаемых в работе [206]. На примере бактериохлорофиллов и бактериофеофетинов было показано, что магниевые производные более активны в тушении $^1\text{O}_2$ по сравнению со свободными основаниями ТП. Эти данные согласуются с квантовохимическими расчетами, согласно которым атом металла является наиболее предпочтительным фрагментом комплекса для связывания триплетного и синглетного кислорода. Так, константы скорости тушения $^1\text{O}_2$ пигментами БХл и БФф (где БФф – бактериофеофетин *a*) k_q составляют $(9 \pm 2) \cdot 10^8$ и $(0.12 \pm 0.01) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ в CCl₄ и $(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^8$ и $(0.3 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ в эфире [206]. Следовательно, константа скорости реакции $^1\text{O}_2$ с антраценом, определенная в работе [210], является эффективной величиной и определяется соотношением k_2 и k_q . Таким образом, вероятность $\gamma(\text{AnO}_2)$ можно считать приблизительно

постоянной величиной в одном и том же растворителе только для комплексов тетрапирролов с одним и тем же металлом.

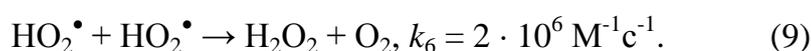
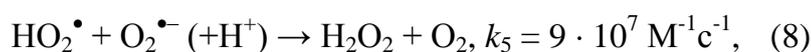
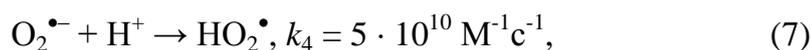
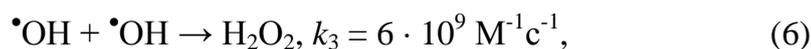
Таким образом, определены кинетические и фотохимические параметры генерации активных форм кислорода, в том числе синглетного кислорода, фотосенсибилизированной хлорофиллом и его аналогами на основе магниевых комплексов тетрапирролов. Показано, что природа центрального иона металла является определяющим фактором в дезактивации образующегося синглетного кислорода.

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

В водных системах Хл фотосенсибилизирует образование H_2O_2 , причем термодинамически обосновано и экспериментально подтверждено, что единственным каналом синтеза H_2O_2 является превращение первично фотогенерируемого $^1\text{O}_2$ [183, 219].

Кинетические зависимости фотоиндуцированного образования H_2O_2 в присутствии адсорбированного Хл представлены на рисунке 5.6. Таким образом, Хл, адсорбированный мономолекулярным слоем на силикагеле, проявляет фотоактивность в процессе образования H_2O_2 [225, 226]. В отсутствие Хл, а также в опытах, проводимых без освещения, образования H_2O_2 не наблюдали.

Эффективность генерации H_2O_2 существенно зависит от рН раствора (рисунок 5.6). Известно, что в щелочной среде образование H_2O_2 происходит за счет рекомбинации радикалов $\cdot\text{OH}$, а в кислой – с участием радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot} [227]. При этом происходят следующие реакции [219]:



Введение в реакционную смесь, содержащую адсорбированный Хл, 1 М этанола в качестве ловушки гидроксильных радикалов [227] приводит к

замедлению процесса образования H_2O_2 в щелочной среде с рН 12.4 (рисунок 5.6), что подтверждает участие этих радикалов в процессе в соответствии с уравнением (1). В кислой среде с рН 3.8 наблюдается торможение генерации H_2O_2 при добавлении $1 \cdot 10^{-5}$ моль нанесенного на силикагель 1,2-дигидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензола (ДББ), являющегося ловушкой супероксид-радикалов (рисунок 5.6), что делает правомерным предположение о протекании реакций (2)-(4) в этих условиях. В нейтральной среде (рН 6.4-7.2) выход реакции образования H_2O_2 снижается на порядок.

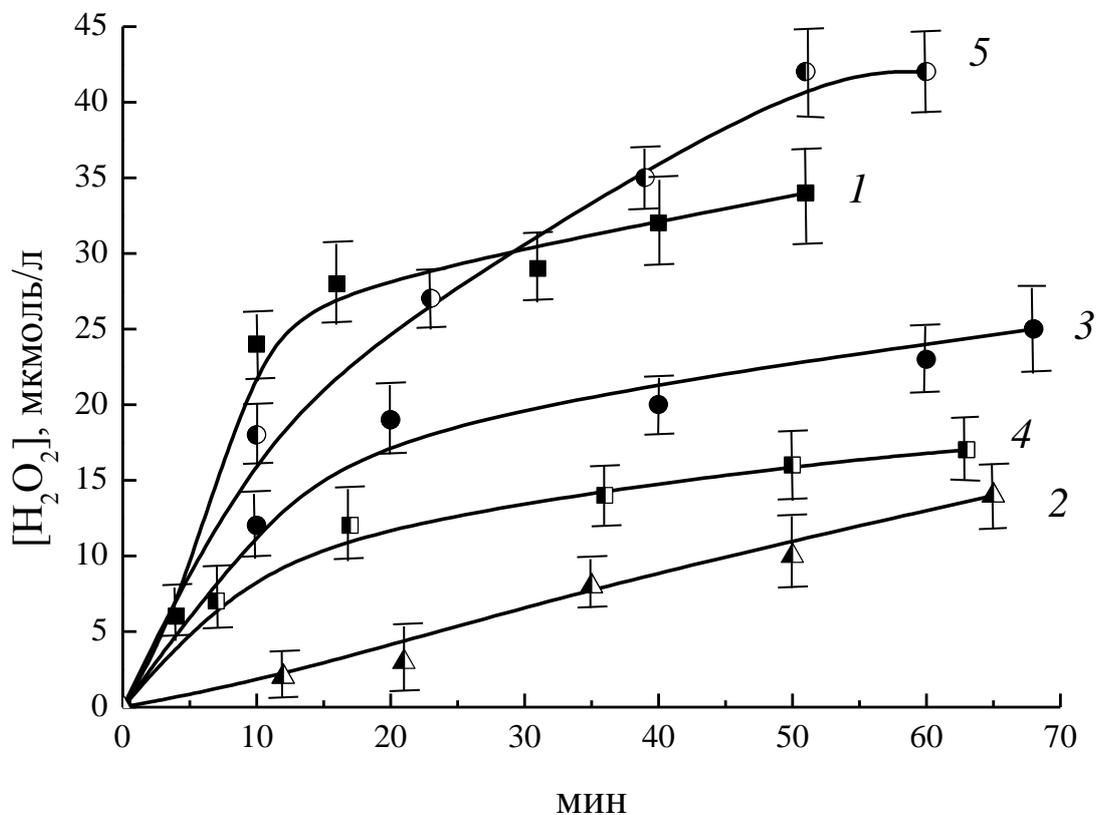


Рисунок 5.6. Кинетика образования H_2O_2 в присутствии Хл, адсорбированного на силикагеле ($1 \cdot 10^{-7}$ моль Хл на 10 мл раствора), под действием видимого света: 1 - рН 12.4; 2 - рН 12.4, с добавкой этанола (0.1 М); 3 - рН 3.8; 4 - рН 3.8, с добавкой ДББ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль ДББ на 10 мл раствора); 5 - рН 3.8, 50% D_2O .

Донором электронов для стадии $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$ (редокс-потенциал $\varphi^\circ = 0.12$ В) может выступать Хл в синглетном или триплетном возбужденном состояниях с $\varphi^\circ = -1.14$ и -0.54 В соответственно (здесь и далее рассматриваются состояния S_1 и T_1). Однако Хл не может быть акцептором электронов для образования $\bullet\text{OH}$ из OH^- ,

поскольку редокс-потенциалы образования анион-радикалов хлорофилла как в основном, так и в возбужденных синглетном и триплетном состояниях (-0.88, 0.98 и 0.38 В соответственно [219]) слишком низки по сравнению с редокс-потенциалом образования гидроксильного радикала из гидроксил-аниона, который составляет 2.02 В. Наиболее вероятно, что от OH^- электрон отрывает синглетный кислород $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), генерируемый триплетным возбужденным Хл. Известно, что время жизни $^1\text{O}_2$ увеличивается в тяжелой воде [227, 228]. Действительно, при проведении опыта в 50% D_2O скорость накопления H_2O_2 увеличивается почти вдвое (рисунок 5.6).

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 определяться соотношением констант скорости k_q, k_3, k_4, k_5, k_6 и количеством радикальных и анион-радикальных форм кислорода, зависящим 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 тетрапиррольное соединение (или его металлокомплекс) с 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 ТП с одним и тем же металлом. Как видно из данных таблицы 5.1, наблюдается корреляция между значениями $\Phi(^1\text{O}_2)$ и $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Известно, что в фотосинтетическом аппарате Хл и БХл координирован боковыми остатками аминокислот белкового матрикса. Так, по данным рентгеноструктурного анализа в реакционном центре пурпурных бактерий, имеющем большой процент гомологий по белку с фотосистемой II растений, катионы Mg^{2+} у всех БХл лигандируются атомами азота остатков Гис, расположенными в α -спиральных участках белковых субъединиц [208]. Как оказалось в эксперименте с иммобилизованным Хл, добавление азотистых оснований Льюиса, - триэтиламина, морфолина и, в особенности, гистидина стимулирует генерацию H_2O_2 (рисунок 5.7) [211, 226]. По-видимому, координационная связь Mg-N облегчает взаимодействие Хл и кислорода. Этот вывод подтверждается результатами квантово-химических расчетов [194].

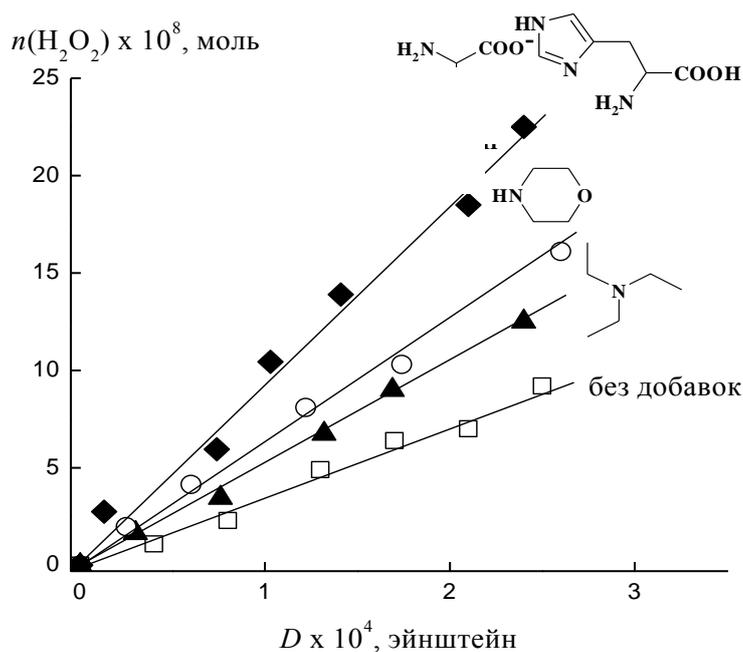


Рисунок 5.7. Зависимости количества образующегося H_2O_2 в присутствии Хл в суспензии $\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-8}$ моль Хл на 1 мл суспензии) и добавок триэтиламина ($1 \cdot 10^{-5}$ М), морфолина ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и гистидина ($1 \cdot 10^{-5}$ М) от дозы поглощенного Хл света.

У агрегированных хлорофилов фотосенсибилизирующая активность снижена не менее, чем на порядок в реакции образования AnO_2 . Вероятно, что в молекулярных агрегатах происходит триплет-триплетная аннигиляция, и $^1\text{O}_2$ практически не образуется:



По всей видимости, малоактивными являются также ассоциаты Хл и Фф на силикагеле. Поскольку не известна доля таких ассоциатов в иммобилизованных слоях пигментов, значения эффективных констант скорости образования H_2O_2 для этих систем не определяли. Схематично процесс образования H_2O_2 , фотоиндуцированного Хл и его агрегатами, представлен на рисунке 5.8. В случае агрегатов Хл имеет место механизм фотопереноса электрона с агрегатов Хл на кислород, тогда как в системах с мономолекулярным Хл осуществляется механизм

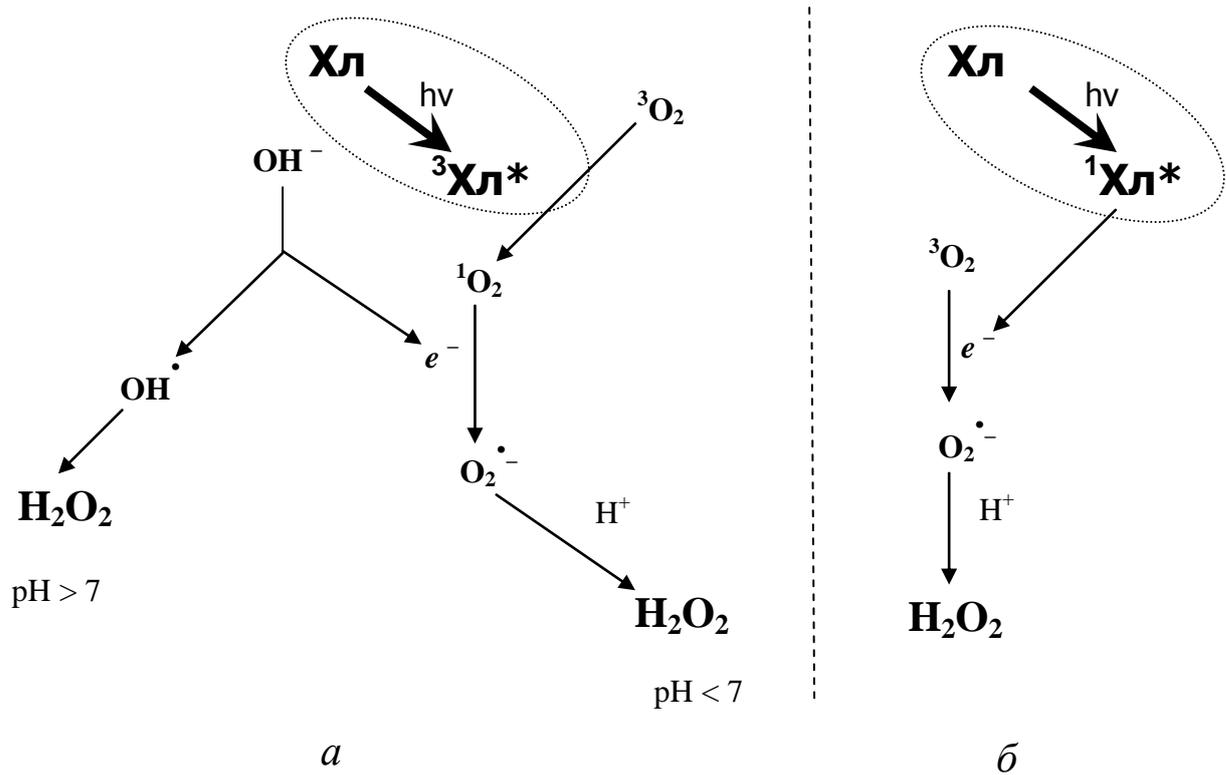


Рисунок 5.8. Схема реакций, приводящих к фотохимической генерации H_2O_2 в присутствии мономолекулярного (а) и агрегированного (б) Хл.

триплет-триплетного переноса энергии на кислород с образованием $^1\text{O}_2$. У Хл в агрегированной форме фотосенсибилизирующая активность снижена не менее, чем на порядок в реакции образования AnO_2 . Однако активность ассоциатов Хл в процессе передачи электрона на кислород сохраняется, о чем свидетельствует заметное образование H_2O_2 в водном этаноле в отсутствие образования $^1\text{O}_2$ (таблица 5.1). По всей видимости, неактивными в генерации $^1\text{O}_2$ являются также ассоциаты Хл, присутствующие в адсорбционных слоях на силикагеле.

Существенная зависимость фотосенсибилизирующей активности тетрапирролов от степени их агрегации может быть основой для направленного получения фоточувствительного вещества с заданными люминесцентными или фотохимическими свойствами.

Таким образом, проведенный в работе кинетический анализ фотосенсиблизированной генерации синглетного кислорода и продуктов его превращения при участии хлорофилла и родственных ему магниевых комплексов тетрапирролов показывает, что определяющим фактором в дезактивации образующегося синглетного кислорода является природа центрального иона

металла. Так, для магниевых комплексов тетрапирролов вероятность генерации синглетного кислорода в одной и той же реакционной системе практически не зависит от структурных особенностей макроцикла.

В развитие представлений о процессах транспорта электронов в фотосинтезе с участием биогенных акцепторов нами показана возможность передачи электрона в системах содержащих Хл и неорганический фосфат NaH_2PO_4 , в которых Хл находится в агрегированном состоянии [226]. При облучении замороженных систем Хл/ NaH_2PO_4 в спектрах ЭПР наблюдали появление и рост сигнала катион-радикала хлорофилла $\text{Хл}^{\bullet+}$ и сигнала, состоящего из двух узких линий с константой сверхтонкого взаимодействия $a_{\text{H}} = 0.05$ Тл, относящегося к продукту диссоциативного захвата низкоэнергетического электрона (≤ 2 эВ) – атому водорода, образующегося в реакции



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 2-метил-1,4-нафтохинона регистрируемый сигнал от 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.

Итак, показано, что хлорофилл проявляет фотоактивность в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 . В случае мономерной формы Хл образование H_2O_2 происходит с участием $^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$, и $\text{O}_2^{\bullet-}$. Активность Хл зависит от его микроокружения и от pH системы. Агрегаты Хл не фотосенсибилизируют образование $^1\text{O}_2$, однако проявляют активность в передаче электрона на кислород, что также приводит к накоплению H_2O_2 . Кроме того, ассоциаты Хл способны выступать донорами электронов для восстановления H_2PO_4^- с последующим элиминированием атома водорода в среду. Таким образом, молекулярная агрегация тетрапирролов существенным образом определяет набор высокорекреационных частиц - интермедиатов фотохимических процессов.

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

Фталоцианинаты d^0 - и d^{10} -металлов не только являются перспективными соединениями для фотодинамической терапии [229, 230] и фотовольтаических ячеек [231], но также представляют интерес и как фотокатализаторы ряда химических реакций [232, 233]. Это определяет дополнительный интерес к исследованию процессов с их участием, а также к разработке оптимальных способов их использования.

Как уже отмечалось, фталоцианины практически нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей. Хорошо известно, что при нанесении фотокатализаторов различных классов на нанодисперсные носители неорганической природы удается получить нанопигменты, хорошо совмещающиеся с олигомерами и полимерами. В этом случае нанодисперсный носитель, непосредственно сам хорошо совмещающийся с органической матрицей, служит хорошим посредником, обеспечивающим распределение красителя на молекулярном уровне (или близком к молекулярному), что подтверждается данными о положении максимумов и коэффициентах экстинкции красителей.

В данном разделе описано получение нанодисперсной формы AlClФц путем нанесения на наночастицы модифицированного катионным ПАВ монтмориллонита (МКПМ) и оценка фотокаталитической активности системы AlClФц-МКПМ на примере сенсibilизированного окисления 9,10-дифенилантрацена (ДФА) [234]. Для сравнения изучены также фотохимические свойства системы ZnФц-МКПМ, получаемой нанесением на МКПМ фталоцианина цинка (ZnФц).

Выбор в качестве сред полиметилметакрилата (ПММА) и толуола обусловлен несколькими обстоятельствами:

- 1) предварительные опыты показали, что при диспергировании AlClФц-МКПМ или ZnФц-МКПМ в пленках ПММА и в толуоле удается получать прозрачные в ближней УФ- и видимой области образцы, что позволяет не только регистрировать их спектры поглощения, но и определять количественные характеристики фото процессов с их участием;

2) дисперсии AlClФц-МКПМ или ZnФц-МКПМ в ПММА стабильны в отсутствии внешних воздействий фактически неограниченно долго и, кроме того, имеют определенную практическую перспективу;

3) толуол является относительно малолетучим растворителем, что облегчает диспергирование AlClФц-МКПМ или ZnФц-МКПМ и контроль содержания вводимых компонентов.

Химическую структуру ПКМК схематически можно представить как $(R_4N^+)_n[(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2]^{n-}$. Теоретически возможна не только физическая адсорбция на большой ($800 \text{ м}^2/\text{г}$) поверхности МКПМ, но и хемосорбция. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адсорбция AlClФц носит динамический характер: содержание AlClФц на МКПМ зависит от его концентрации в растворе. Поэтому более вероятной представляется физическая адсорбция.

Обнаружено, что при облучении видимым светом пленок ПММА, содержащих AlClФц-МКПМ (2.2-3.8% масс. AlClФц), расходование ДФА с образованием ДФАО₂ протекает с очень низкой скоростью (рисунок 5.9, кривая 1), причем ее значение не растет, а убывает с увеличением содержания AlClФц. Так как основной механизм фотосенсибилизирующего действия AlClФц заключается в генерировании синглетного кислорода [230], можно полагать, что и сенсибилизирующее действие AlClФц-МКПМ обусловлено образованием ¹O₂.

Низкая скорость фотоокисления ДФА, являющегося весьма эффективным акцептором ¹O₂, не связана с тем, что AlClФц как донор ¹O₂ и ДФА находятся в разных микрофазах, так как экспериментально установлено, что в дисперсии, из которой готовили пленку, не менее 90% ДФА адсорбировано на МКПМ. При испарении растворителя в процессе формирования пленки это количество, вероятно, может только увеличиться. Адсорбция на поверхности МКПМ не изменяет принципиально фотохимические свойства ДФА. Об этом свидетельствует вид кинетической кривой превращения ДФА при облучении той же пленки светом с $\lambda = 365 \text{ нм}$, поглощаемым преимущественно ДФА (рисунок 5.9, кривая 3). Начальная скорость и характер ее быстрого снижения при расходовании ДФА качественно соответствует аналогичным результатами для автоокисления ДФА в пленках ПММА, не содержащих дополнительных добавок [235, 236].

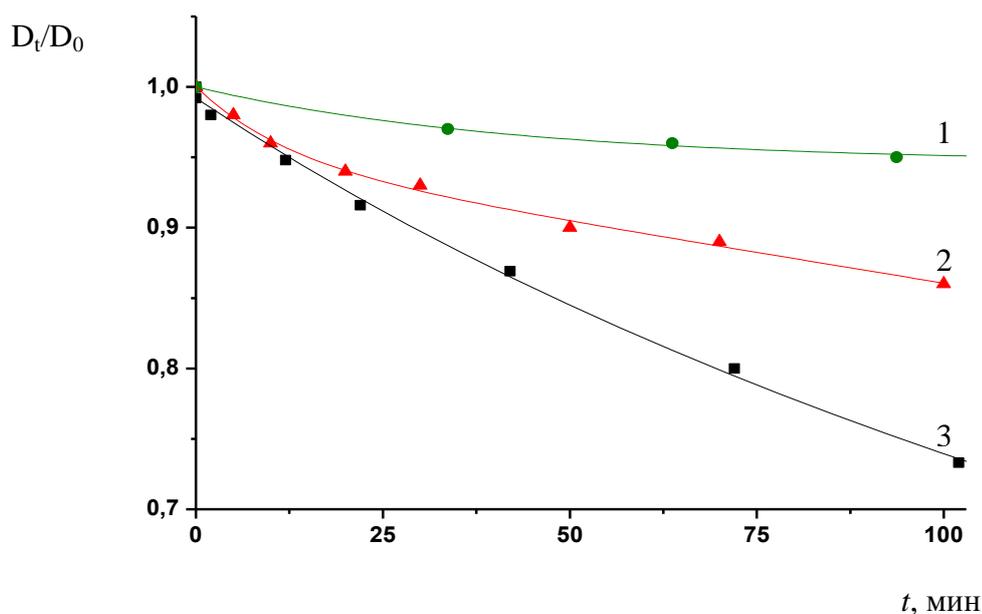


Рисунок 5.9. Кинетические кривые расходования ДФА в пленках ПММА. Концентрация ДФА составляет 4.7 ммоль/кг, содержание АlСlФц-МКПМ – 5.0 мас.%, содержание АlСlФц на МКПМ – 0.4 (2) и 3.8% масс. (1, 3). Облучение светом Hg-лампы высокого давления ДРШ-1000 со светофильтрами ОС13 (1, 2) или БС6/УФС6 (3).

Учитывая хорошо известную способность фталоцианинов к ассоциации и образованию агрегатов [120, 130, 237, 238], можно полагать, что именно с этим связана низкая сенсibiliзирующая активность АlСlФц даже при таком относительно небольшом содержании на МКПМ, как 2.2 или 3.8% масс. Действительно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при уменьшении содержания АlСlФц на МКПМ до 0.4 % масс. фотохимическая активность существенно усиливается (рисунок 5.9, кривая 2). Дополнительным аргументом в пользу ключевой роли ассоциации в снижении фотохимической активности АlСlФц с ростом концентрации является более высокая способность ZnФц, менее склонного к ассоциации, генерировать $^1\text{O}_2$ в тех же самых условиях (таблица 5.2). Аналогичные результаты получены и для дисперсии МКПМ с нанесенным АlСlФц или ZnФц в толуоле (рисунок 5.10). Несмотря на качественный характер этих результатов, обусловленный относительно низкой стабильностью дисперсий вследствие медленного оседания МКПМ и связанной с этим необходимостью периодического перемешивания, они подтверждают общий характер выводов, сделанных при анализе стабильных дисперсий МКПМ в полимерной матрице.

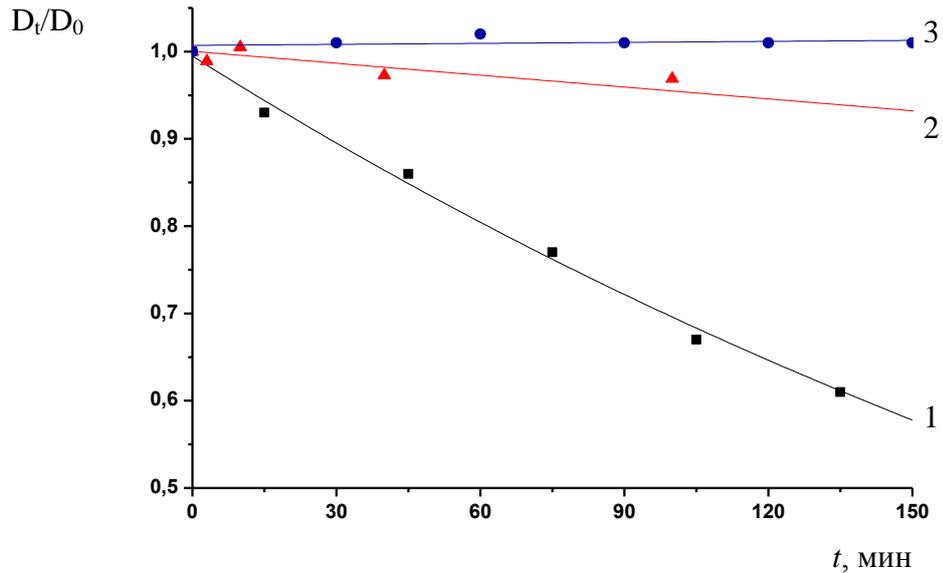


Рисунок 5.10. Расходование ДФА в толуоле в присутствии ZnФц-МКПМ (1) или AlClФц-МКПМ (2, 3). Концентрация ДФА равна $1.8 \cdot 10^{-5}$ (1) или $7.8 \cdot 10^{-5}$ М (2, 3), содержание AlClФц-МКПМ составляет 0.4 (2) или 0.09 мас.% (3), содержание AlClФц на МКПМ – 0.4 (2) или 3.8% масс. (3), содержание ZnФц-МКПМ - 0.09% масс., содержание ZnФц на МКПМ - 1.3% масс., соответственно. Облучение светом Hg-лампы высокого давления ДРШ-1000 со светофильтром ОС13.

В таблице 5.2 приведены количественные характеристики сенсibilизированного фотоокисления ДФА: скорости (w) и квантовые выходы ($\Phi(\text{ДФА}\text{O}_2)$) реакции. Зная значение $\Phi(\text{ДФА}\text{O}_2)$ и концентрацию ДФА по уравнению (3) можно определить квантовые выходы Φ генерирования $^1\text{O}_2$:

$$\Phi(^1\text{O}_2) = \Phi(\text{ДФА}\text{O}_2) \cdot [1 + k_1/(k_2 \cdot [\text{ДФА}])]$$

где k_1 и k_2 – константы скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ средой и взаимодействия $^1\text{O}_2$ с ДФА соответственно (по аналогии со схемой, приведенной в разделе 5.2).

Так как начальная скорость расходования ДФА при облучении светом с $\lambda = 365$ нм в полимерной матрице не отличается от аналогичной величины в растворе при той же концентрации, для k_2 можно принять значение $5.5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [239]. Значение k_1 для ПММА, найденное по затуханию люминесценции $^1\text{O}_2$, составляет $2.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Отметим, что это значение незначительно отличается от величины k_d в бензоле ($2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) и в изооктане ($4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) [239]. Тогда для окисления ДФА при облучении светом с $\lambda = 365$ нм получаем $\Phi(^1\text{O}_2) = 0.36$. Эта величина практически совпадает со значением $\Phi(^1\text{O}_2) = 0.38$ для пленок ПММА, не содержащих МКПМ, рассчитанным по литературным данным [235], но значительно превышает величину квантового выхода триплетных состояний для

ДФА в растворах (~ 0.15). Возможно, это отчасти обусловлено известным эффектом увеличения выхода триплетных состояний при тушении синглетных возбужденных состояний кислородом [240]. Дополнительное влияние может оказывать локальное концентрирование реагентов в твердых полимерах, которое приводит в данном случае к увеличению скорости, а, следовательно, и квантового выхода расходования ДФА.

Качественное соответствие рассчитанных величин для ДФА ожидаемым значениям свидетельствует о том, что аналогичный подход на основе уравнения для $\Phi(^1\text{O}_2)$ может быть использован для определения эффективности генерации $^1\text{O}_2$ фталоцианинами. Приведенные в таблице 5.2 величины позволяют считать, что AlClФц-МКПМ и ZnФц-МКПМ являются эффективными фотосенсибилизаторами, способствующими окислению органических соединений с участием $^1\text{O}_2$. Так как в процессе окисления ДФА заметного расходования AlClФц и ZnФц не обнаружено, можно говорить о фотокаталитическом действии этих соединений.

Анализ спектров поглощения AlClФц , нанесенного на МКПМ, наглядно подтверждает сделанный выше вывод о его существенной ассоциации, особенно при повышенных содержаниях. Как следует из данных рисунка 5.11, Q-полоса при 671 нм (для раствора в ДМФА) очень сильно уширяется и сильно сдвигается в коротковолновую область. Вследствие этого полосы поглощения при 610 и 642 нм (ДМФА) практически исчезают и едва заметны как плечи на коротковолновой стороне основной полосы. Наличие второго максимума при 673 нм обусловлено вкладом неагрегированной (мономолекулярной) формы AlClФц , присутствующей даже при его повышенных содержаниях.

При уменьшении содержания до 0.4 % масс. спектр AlClФц становится аналогичен спектру поглощения в растворе, однако максимумы полос поглощения смещены, причем Q-полоса в длинноволновую, а полоса при 610 нм – в коротковолновую область. Аналогичные явления наблюдаются и для пленок ПММА (таблица 5.3). Необходимо отметить, что даже при низких содержаниях AlClФц на МКПМ, оптическая плотность в области 700-750 нм несколько больше, чем при 500-550 нм. Это свидетельствует об образовании J-агрегатов [135, 146], вклад которых особенно заметен при больших содержаниях AlClФц .

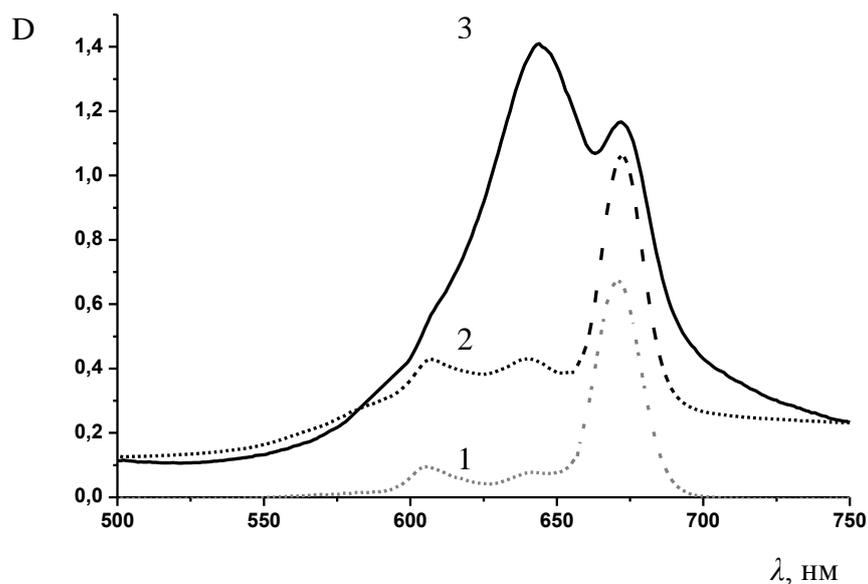


Рисунок 5.11. Спектры поглощения AlClФц в ДМФА (1) и в составе AlClФц-МКПМ в толуоле (2, 3) при содержании AlClФц на МКПМ 0.4 (2) и 3.8 % масс. (3).

В отличие от AlClФц, спектр ZnФц качественно сохраняет свою форму (рисунок 5.12), однако наблюдаются существенные сдвиги максимумов полос поглощения в длинноволновую область. Очевидно, сдвиг полос обусловлен изменением сольватации вследствие уменьшения полярности растворителя (диэлектрическая проницаемость ДМФА равна 36.7, а толуола - только 2.3). В соответствии с этим в локально более полярной по сравнению с толуолом матрице ПММА смещение полос выражено в существенно меньшей степени (таблица 5.3). Представленные на рисунке 5.12 и в таблице 5.3 спектральные данные подтверждают сделанный выше вывод о связи более высокой фотокаталитической активности ZnФц по сравнению с AlClФц с меньшей способностью этого соединения к агрегации.

Таким образом, нанесенные на МКПМ фталоцианинаты алюминия и цинка являются эффективными фотосенсибилизаторами, способными генерировать синглетный кислород. Их использование дает возможность внедрять фталоцианины на уровне близком к молекулярному в водные системы.

Таким образом, определена эффективность сенсibiliзирующего действия фотокатализаторов, полученных при обработке фталоцианинами алюминия или цинка модифицированного катионным ПАВ монтмориллонита. Измерены скорость

Таблица 5.2. Скорости и квантовые выходы сенсibilизированного AlClФц-МКПМ или ZnФц-МКПМ фотоокисления ДФА в пленках ПММА.

% масс.		Условия облучения			w^{***} ,	$\Phi(\text{ДФАО}_2)$	$\Phi(^1\text{O}_2)$
МФц	МФц	λ , нм	Фильтр	I_0^{**} ,	моль/(м ² ·с)		
на							
МКПМ							
AlClФц	0.4	>570	OC13	150	$1.4 \cdot 10^{-7}$	-	
AlClФц	0.4	638	KC13/C3C23	0.97	$3.2 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.04
AlClФц	2.2	>570	OC13	150	$1.4 \cdot 10^{-8}$	-	
AlClФц	2.2	638	KC13/C3C23	0.97	$3.8 \cdot 10^{-10}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$	0.002
AlClФц	3.8	>570	OC13	150	$1.8 \cdot 10^{-8}$	-	
ZnФц	1.3	>570	OC13	150	$1.2 \cdot 10^{-6}$	-	
ZnФц	1.3	638	KC13/C3C23	0.97	$0.6 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	0.8
-	-	365	BC6/УФС6*	20	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.36

Примечание. *Облучение образца, содержащего ДФА и AlClФц-МКПМ (3.8% масс.), светом, поглощаемым только ДФА. **Интенсивность падающего на образец света. ***Начальная концентрация ДФА в образцах, содержащих 0.4% масс. AlClФц на МКПМ составляет $8.2 \cdot 10^{-8}$, во всех остальных – $14.5 \cdot 10^{-8}$ моль/см².

Таблица 5.3. Спектральные характеристики AlClФц и ZnФц в составе AlClФц-МКПМ или ZnФц-МКПМ в пленках ПММА и в дисперсии в толуоле.

MePc	Содержание MePc на МКПМ/мас. %	Дисперсионная среда	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta_{(1/2)}$ Q-полосы, нм**	Соотношение максимумов
AlClФц	0.4	Толуол	609, 642, 674	16	1 : 1 : 2.4
AlClФц	2.2	Толуол	- , 647, 674	71	- : 1 : 0.9
AlClФц	3.8	Толуол	- , 647, 673	64	- : 1 : 0.8
AlClФц	0.4	ПММА	606, 637, 672	18	1 : 1.1 : 2.2
AlClФц	2.2	ПММА	- , 637, 663	65	- : 1 : 0.9
AlClФц	3.8	ПММА	- , 637, 663	65	- : 1 : 0.7
AlClФц	-*	ДФФА	610, 642, 671	17	1 : 0.9 : 8.1
ZnФц	1.3	Толуол	609, 675	19	1 : 5.1
ZnФц	1.3	ПММА	606, 663	16	1 : 6.8
ZnФц	-*	ДФФА	604, 668	19	1 : 4.5

Примечание. *Раствор МФц в ДМФА. **Ширина на половине высоты полосы поглощения.

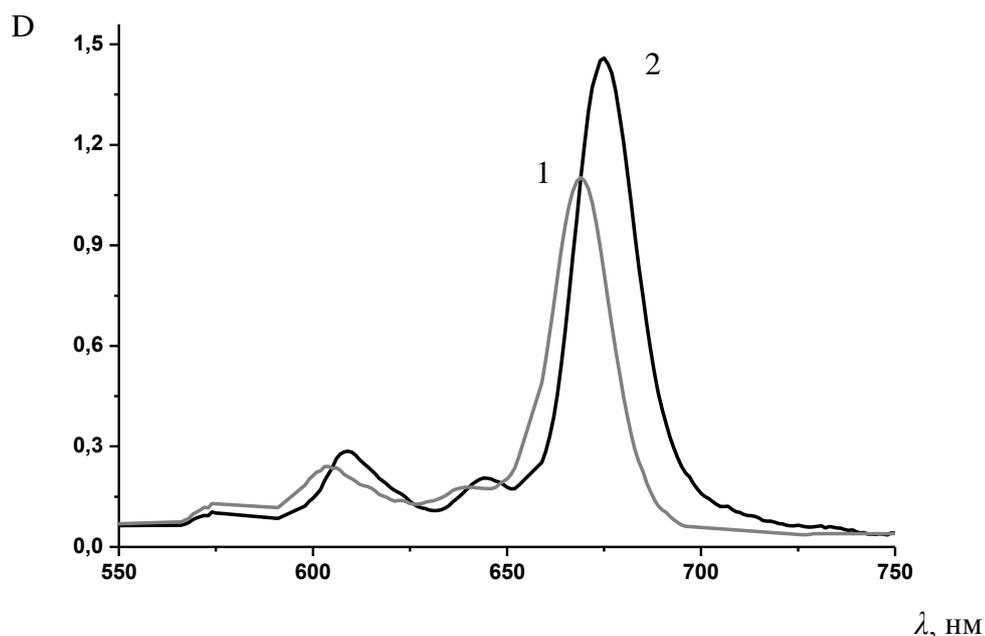


Рисунок 5.12. Спектры поглощения: ZnФц в ДМФА (1) и в составе ZnФц-МКПМ в толуоле (2) при содержании ZnФц на МКПМ 1.3% масс.

и квантовый выход расщепления акцептора - 9,10-дифенилантрацена - при облучении видимым светом пленок полиметилметакрилата и дисперсий в толуоле, содержащих разработанные фотокатализаторы, и по этим данным оценены квантовые выходы генерирования синглетного кислорода. Рассмотрено влияние среды и содержания фталоцианинов на их спектральные характеристики.

Обнаруженное изменение спектров поглощения нанодисперсных фотокатализаторов по сравнению с растворами в ДМФА для AlClФц и ZnФц обусловлены разными причинами. Для AlClФц основной вклад в смещение и уширение полос, особенно при повышенных содержаниях, вносит агрегация. Для ZnФц сдвиги полос поглощения обусловлены изменением сольватации из-за уменьшения полярности среды.

ГЛАВА 6. Распад пероксида водорода при катализе и фотокатализе тетрапирролами

6.1. Фотокаталитическое разложение H_2O_2 в присутствии молекулярного и агрегированного хлорофилла

Результаты, представленные в главе 5 показывают, что хлорофилл проявляет фотокаталитическую и фотосенсибилизирующую активность в процессах образования пероксида водорода [225, 226]. Накопление H_2O_2 во всех случаях описывается кинетическими кривыми с участком насыщения, таким образом, при освещении содержащих хлорофилл водных систем в них образуется и поддерживается некоторый стационарный уровень H_2O_2 . Данный факт указывает на то, что при накоплении определенного количества пероксида водорода с образованием H_2O_2 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 [241].

Образцы иммобилизованного на силикагеле Хл проявляют фотокаталитическую активность в процессе разложения пероксида водорода. 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 $k_{\text{эф}} [\text{Хл}]^n$ как $k_{\text{набл}}$, наблюдаемую константу скорости, получим:

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

Обсчет кинетики реакций 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 ($m = 1$) [157, 242].

Нами рассмотрены кинетические особенности разложения пероксида водорода при облучении видимым светом водных суспензий H_2O_2 -Хл. Распад H_2O_2

можно было описать моноэкспоненциальной кинетической зависимостью [161, 243].

Фотокаталитическая активность растворенного и адсорбированного Хл увеличивалась с ростом его содержания (концентрации), в том числе и в интервалах существования ассоциатов Хл. Так, в двухфазных растворах CCl_4 -вода с концентрацией Хл 30 мкМ, когда 60% молекул ассоциировано в димеры, можно наблюдать максимальную скорость распада H_2O_2 (рисунок 6.1). В адсорбированном состоянии, для которого даже при содержании меньше монослоя тетрапирролы адсорбируются в виде «островков», также увеличивается фотокаталитическая активность с увеличением содержания пигмента. Концентрационные зависимости фотоактивности пигментов имеют экстремальный характер, и, по-видимому, сложные многомoleкулярные агрегаты Хл, а также полностью сформированные монослои малоактивны фотохимически, тогда как активность агрегатов (димеров и мультимеров) Хл выше по сравнению с изолированными молекулами (рисунок 6.2).

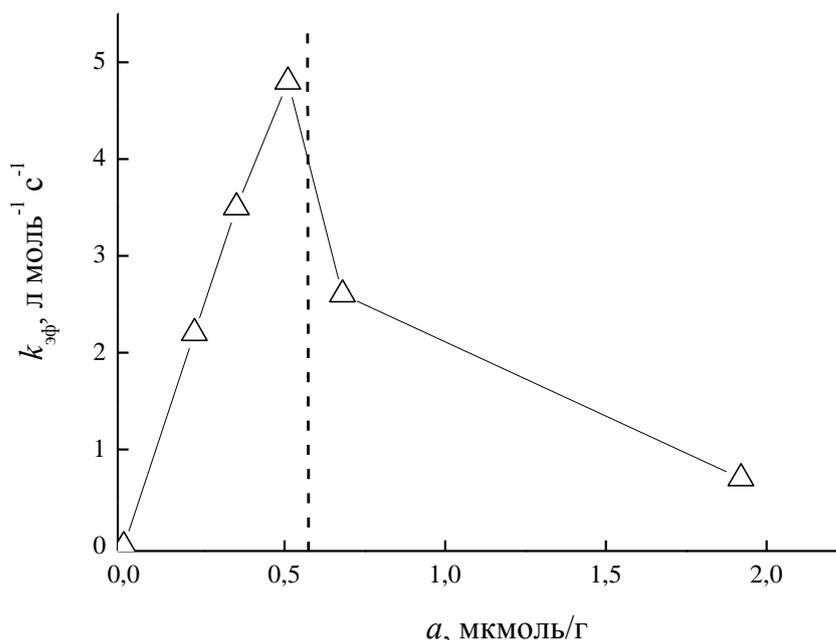


Рисунок 6.1. Фотокаталитическое разложение H_2O_2 в зависимости от величины адсорбции хлорофилла на силикагеле в водной суспензии ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ M}$); $k_{\text{эф}} 10^2$ – эффективная константа скорости. Пунктирная линия соответствует состоянию монослоя Хл на силикагеле.

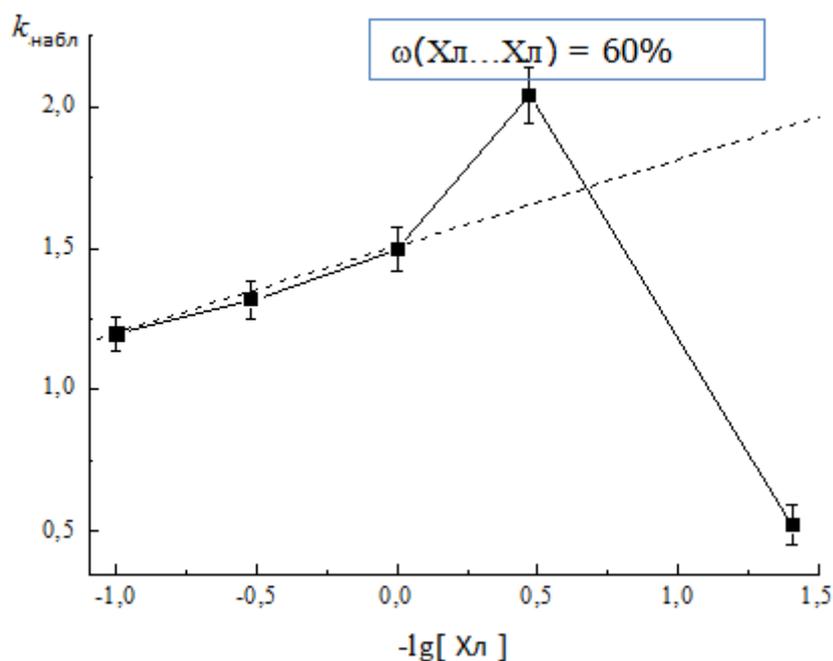


Рисунок 6.2. Зависимость константы скорости фотокаталитического разложения H_2O_2 (10^5 с^{-1}) в двухфазной системе вода- CCl_4 от концентрации хлорофилла ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.08 \text{ M}$).

Наблюдаемый эффект обусловлен тремя причинами. Во-первых, как было показано выше, в молекулярных агрегатах Хл облегчается координация молекул пероксида водорода [160, 161]. Во-вторых, при агрегации хлоринов наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы поглощения, соответствующей переходу ВЗМО-НСМО, и, следовательно, происходит отрицательный сдвиг редокс-потенциала в возбужденном состоянии [158], и, таким образом, повышается изменение теплоты реакции переноса электрона с Хл на H_2O_2 . В-третьих, в составе агрегата 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 H_2O_2 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 координации 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 и синтетических тетрапирролов, находящихся в комплексах с поли-*N*-винилпирролидоном ($\sim 10^{-5}$ М тетрапиррола в 10%-ном водном растворе ПВП), показывают, что добавление к реакционным растворам пероксида водорода приводит не к ускорению фотодеструкции пигментов, как можно было ожидать, а к ее замедлению приблизительно вдвое (рисунок 6.3) [156]. Для объяснения аномального эффекта стабилизации тетрапирролов в комплексах с ПВП и пероксидом водорода мы высказали предположение, что молекулы H_2O_2 или цепочки этих молекул, связываясь посредством водородных связей с макромолекулами ПВП, «сшивают» полимерную цепь, повышая жесткость ее конформации, так, что тетрапиррольные металлокомплексы оказываются стерически недоступными для взаимодействия с окислителем (кислородом или пероксидом водорода).

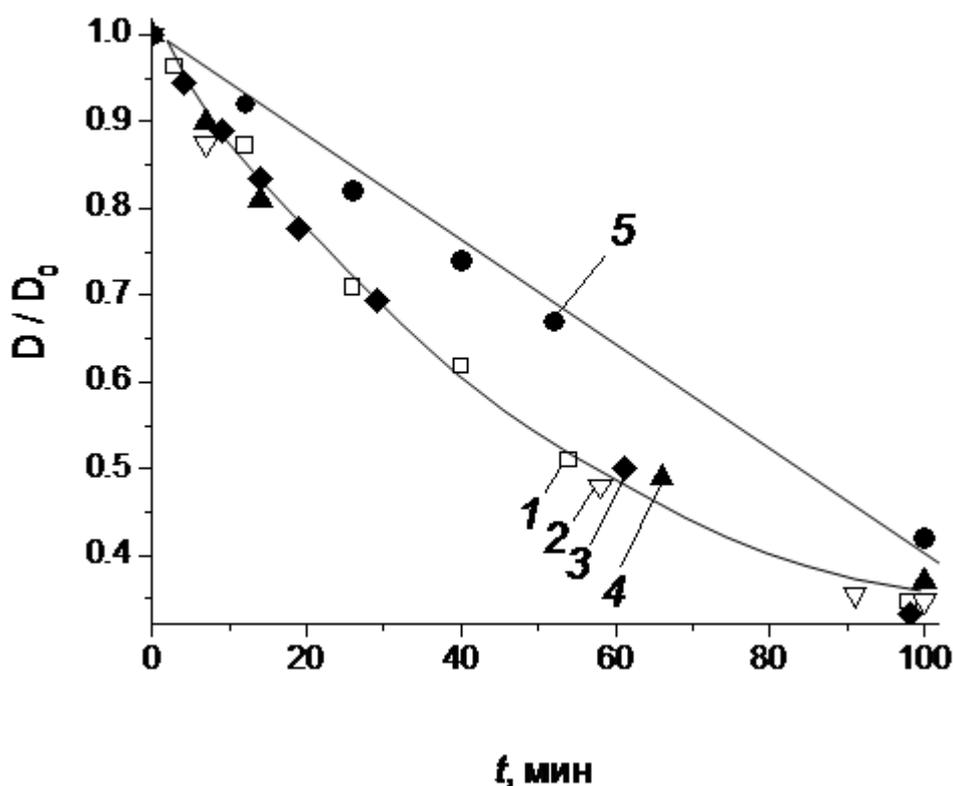


Рисунок 6.3. Кинетика фотодеструкции Хл в этаноле (1), системах этанол-ПВП (2), этанол-ПВП- H_2O_2 (3), вода-ПВП (4), вода-ПВП- H_2O_2 (5). Содержание ПВП 10% масс.

Об уникальной способности ПВП связывать пероксид водорода до 50-60% по массе хорошо известно [244], хотя механизм связывания H_2O_2 с ПВП не вполне ясен. Предполагается, что в комплексах с ПВП молекулы H_2O_2 образуют ассоциаты типа цепей, 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 [244].

Было рассмотрено связывание ПВП и H_2O_2 методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии с привлечением квантово-химических расчетов [245].

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 (рисунок 6.4). 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.

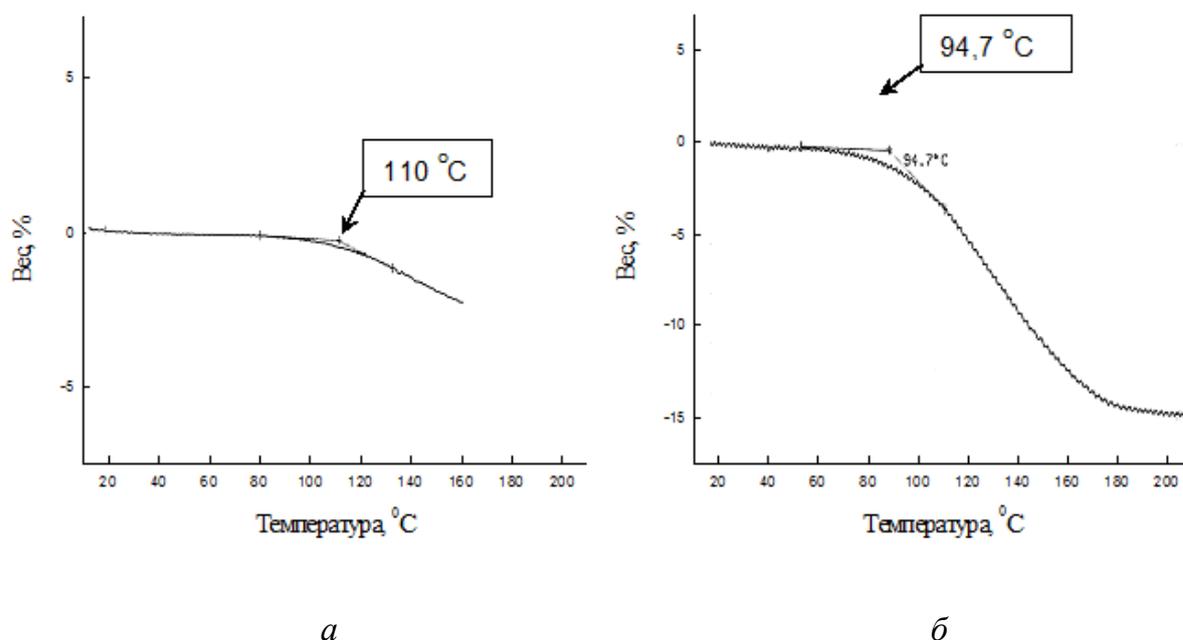
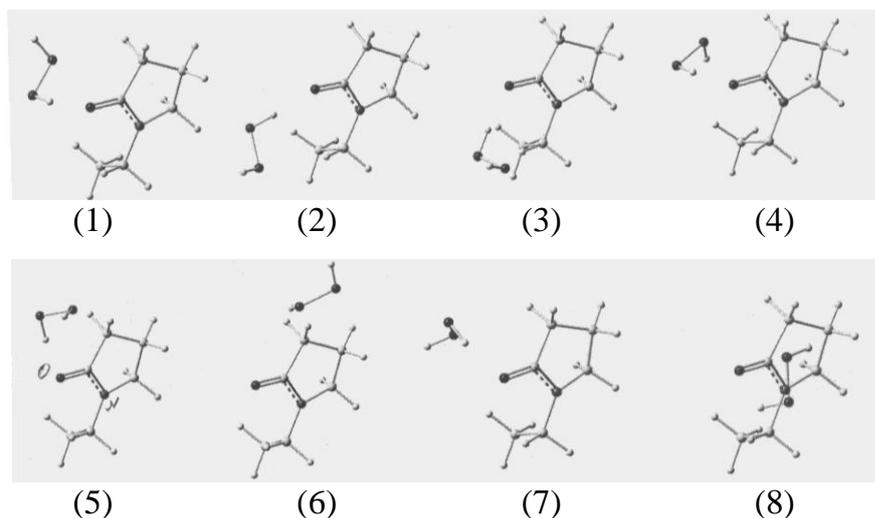


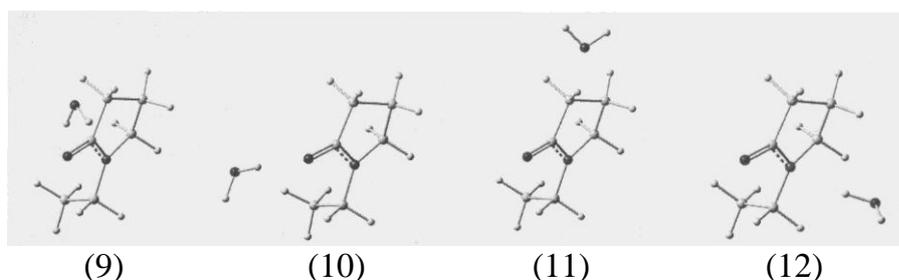
Рисунок 6.4. Интегральные кривые потери веса образцов поперечно-сшитого ПВП, содержащих 40% (а) и 4% (б) H_2O_2 , при нагревании.

Для выяснения деталей взаимодействия ПВП и H_2O_2 мы выполнили серию квантово-химических расчетов. В качестве модели мы использовали системы *N*-винилпирролидон (ВП) – пероксид водорода и *N*-винилпирролидон – вода. Результаты расчетов выявили ряд интересных особенностей взаимодействия [245].

В системе ВП– H_2O_2 существует несколько локальных минимумов энергии:



Энергии связи ΔE этих систем составляют 12.5 (1), 3.0 (2), 11.5 (3), 3.1 (4), 11.7 (5), 12.0 (6), 11.2 (7), 10.9 ккал/моль (8). Такая же ситуация с несколькими локальными минимумами реализуется для системы ВП– H_2O :



Значения ΔE для этих систем составляют 10.2 (9), 9.7 (10), 2.8 (11), 5.6 ккал/моль (12).

Таким образом, наиболее глубокий минимум энергии системы ВП– H_2O_2 соответствует структуре (1) с расположением молекулы пероксида водорода в окрестности атома кислорода молекулы ВП ($\Delta E = 12.5$ ккал/моль). Там же расположен и самый глубокий минимум энергии системы ВП– H_2O , соответствующий структуре (9) ($\Delta E = 10.2$ ккал/моль). Расчеты показали, что для структуры ВП– H_2O (12) имеется локальный минимум при расположении молекулы

воды вблизи атома азота (энергия связи 5.6 ккал/моль), в то время как для ВП–H₂O₂ такого минимума нет.

Как молекулы воды, так и молекулы H₂O₂ стремятся образовать вокруг молекулы ВП кластер, то есть окружить ее со всех сторон. Однако пространственное распределение молекул в этом ассоциате весьма неоднородно. Плотность молекул как пероксида, так и воды наиболее велика в окрестности атома кислорода. Молекулы воды с повышенной плотностью располагаются также и около атома азота. Зависимости

$$\Delta E^{H_2O_2}(N) = E_{VP+N \cdot H_2O_2} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O_2},$$

$$\Delta E^{H_2O}(N) = E_{VP+N \cdot H_2O} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O},$$

где N – количество молекул H₂O или H₂O₂, для пероксида и воды показаны на рисунке 6.5.

Линейная цепочка молекул H₂O₂, присоединенная к молекуле ВП в месте расположения глобального минимума энергии системы ВП–1×H₂O₂ (структура (1)) соответствует локальному минимуму энергии системы ВП–N×H₂O₂, причем энергия связи линейной системы меньше, чем разветвленной (для системы ВП–8×H₂O₂ – 108.0 против 124.7 ккал/моль). Молекулы H₂O₂ можно выстроить в цепочку несколькими разными способами. Были рассмотрены два из них.

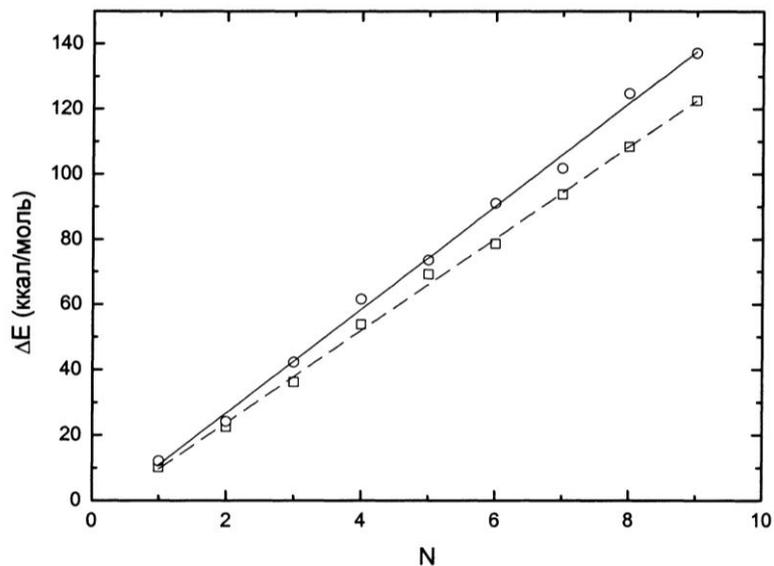
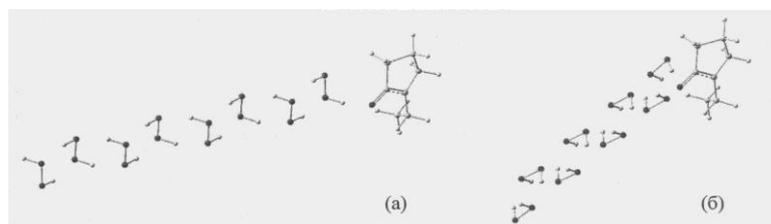
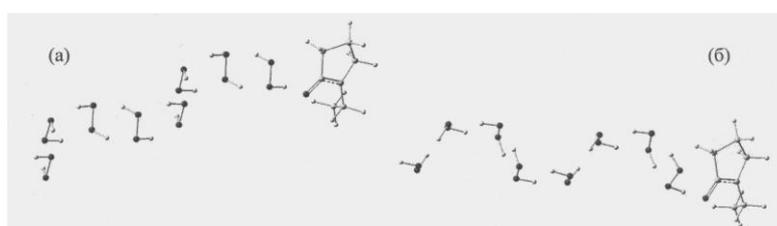


Рисунок 6.5. Зависимость энергии связи от количества (N) молекул H₂O₂ (кружки) и воды (квадраты). Сплошная и штриховая линии соответствуют линейным аппроксимациям полученных зависимостей

Схематично комплексы ВП с цепочкой первого типа (слева и справа показаны конфигурации до и после оптимизации геометрии соответственно) из 8 молекул H_2O_2 выглядят следующим образом:



Иначе устроены комплексы ВП с цепочкой второго типа из 8 молекул H_2O_2 :



Как видно, обе цепочки в процессе оптимизации несколько изменили свою ориентацию, но остались линейными.

На рисунке 6.6 в зависимости от N показана разность энергий связи $\Delta E_N - \Delta E_{N+1}$ для двух рассмотренных типов цепочек, где $\Delta E_N = E_{VP+N \cdot H_2O_2} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O_2}$.

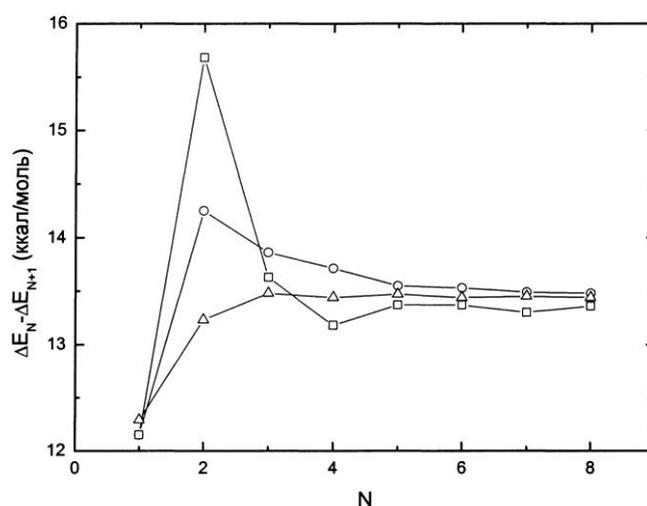


Рисунок 6.6. Изменение энергии связи $\Delta E_N - \Delta E_{N+1}$ при увеличении размера кластера: ○ - комплекс ВП и цепочка H_2O_2 первого типа, □ - комплекс ВП и цепочка H_2O_2 второго типа, Δ - комплекс H_2O_2 и цепочка H_2O_2 первого типа.

Для сравнения приведена такая же зависимость для первого типа цепочки в случае, когда молекула ВП заменена молекулой H_2O_2 . Из графика на рисунке 6.6 можно сделать вывод, что только 2-3 молекулы H_2O_2 непосредственно ощущают влияние молекулы ВП и могут быть ею связаны.

Можно оценить массовый коэффициент K связывания перекиси водорода в случаях присоединения к каждой молекуле ВП двух или трех молекул H_2O_2 :

$$K = \frac{M_{H_2O_2}}{M_{VP} + M_{H_2O_2}}$$

Имеем

$$\mu_{VP} = \mu_{C_6ONH_{11}} = 113, \quad \mu_{H_2O_2} = 34$$

Отсюда

$$K_2 = \frac{2\mu_{H_2O_2}}{\mu_{VP} + 2\mu_{H_2O_2}} = \frac{68}{181} \approx 0.37, \quad K_3 = \frac{3\mu_{H_2O_2}}{\mu_{VP} + 3\mu_{H_2O_2}} = \frac{102}{215} \approx 0.47$$

Эти оценки хорошо согласуются с имеющейся информацией, в соответствии с которой ПВП способен связывать пероксид водорода до 50-60% по массе [244].

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. Предварительно координированные с ПВП молекулы тетрапирролов, таким образом, действительно могут испытывать стерические затруднения для химических взаимодействий.

Таким образом, экспериментально показано, что пероксид водорода образует с поли-*N*-винилпирролидоном устойчивые комплексы, для которых десорбция H_2O_2 происходит при температуре от 94.7 до 110.0 °С в зависимости от состава смеси. С помощью квантово-химических расчетов оценены 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, таких, как тетрапирролы.

6.3. Фотокаталитическая активность тетрапирролов в распаде H_2O_2

Проведен кинетический анализ фотокаталитической активности металлокомплексов тетрафенилпорфирина и фталоцианина в процессе разложения H_2O_2 . Для реакции разложения H_2O_2 использовали металлокомплексы, адсорбированные на силикагеле с известной степенью иммобилизации ($v_{\text{им}}$). Кинетические параметры процесса для различных металлокомплексов ТФП и ФЦ приведены в таблице 6.1 [242, 246-248].

Таблица 6.1. Кинетические параметры фотокаталитической активности металлокомплексов ТФП и ФЦ, адсорбированных на силикагеле, в реакции разложения H_2O_2 (рН 8.5, 20 °С)*.

Тетрапиррол	$v_{\text{им}}$, мкмоль/г	N/V, моль/мл	$k_{\text{наб}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{M}^{-1} \text{с}^{-1}$
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
YbLTФП**	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. *В таблице 6.1 $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости, N – количество моль (фото)катализатора, V – объем реакционного раствора, $k_{\text{наб}}$ – наблюдаемая константа скорости, выражаемая как $k_{\text{эф}}(N/V)^n$, поскольку скорость распада H_2O_2 $w = k_{\text{эф}}(N/V)^n [\text{H}_2\text{O}_2]^m$, где N/V , n и $m = 1$ не изменяются. **С катионом иттербия координирована молекула ацетилацетона.

Разложение H_2O_2 под действием видимого света происходит в случае всех металлокомплексов. 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 индием, цинком и алюминием проявляют наибольшую активность в разложении H_2O_2 и, таким образом, представляют наибольший интерес для разработки фотокаталитических систем на их основе [124, 249].

Следует отметить, что степень иммобилизации тетрапирролов существенно превышала величину, соответствующую образованию монослоя на поверхности частиц силикагеля. В этих условиях металлокомплексы находятся преимущественно в форме Н-агрегатов согласно спектрам отражения (рисунок 3.23). Важно, что агрегация тетрапиррольных макроциклов не снижает координацию и скорость распада H_2O_2 . Напротив, на примере 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 мономолекулярной форме к его димеру и тримеру, причем координирующим фрагментом молекулы является ион магния [161].

Ранее в экспериментах по изучению эффекта Беккереля на фотоэлектродах, модифицированных металлокомплексами ТФП и Фц, была определена их активность в генерации фотопотенциала [250, 251]. Сравнительный анализ показывает, что существует линейная корреляция между фотокаталитическими и фотоэлектрохимическими свойствами комплексов тетрапирролов с d^0 - и d^{10} -элементами (рисунок 6.7). Для комплексов ТФП и фталоцианинов с переходными металлами подобная корреляция не прослеживается. Общность между фотовольтаическими и фотокаталитическими свойствами комплексов тетрапирролов с d^0 - и d^{10} -элементами обусловлена способностью их молекул с высоким квантовым выходом образовывать долгоживущие триплетные возбужденные состояния [247].

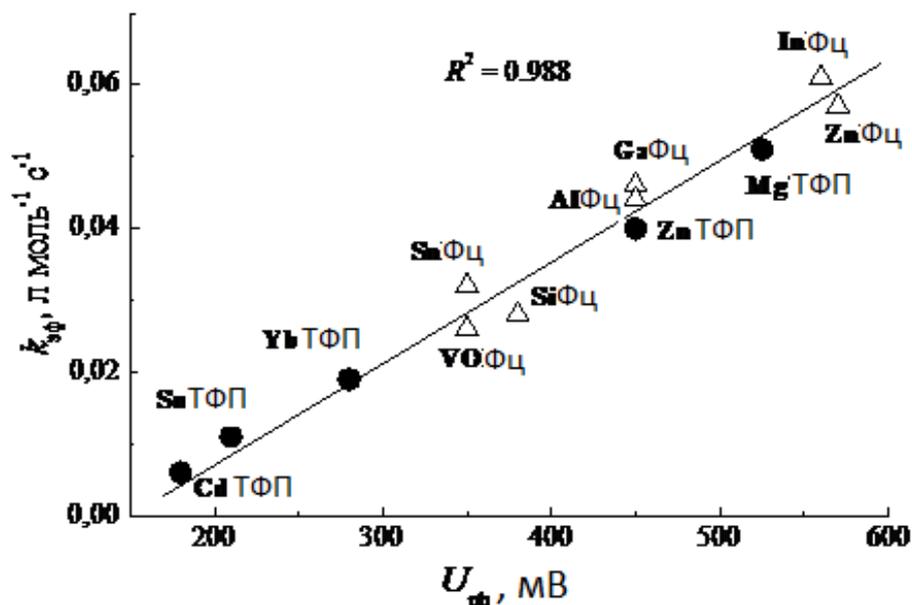


Рисунок 6.7. Линейная корреляция между фотокаталитической активностью металлокомплексов ТФП (круги) и Фц (треугольники) с их способностью генерировать фотопотенциал (природу экстралигандов см. в таблице 6.1).

Таким образом, многокомпонентные системы, содержащие молекулярные агрегаты тетрапиррольных соединений, проявляют активность в процессах с участием пероксида водорода и, в связи с этим, представляют интерес для развития новых методов в биомедицине [252-254].

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

Темновой распад пероксида водорода в зависимости от агрегационного состояния тетрапирролов также представляет интерес. Комплекс железа(III) с протопорфирином IX (FeСІІІ) катализирует распад пероксида водорода, что лежит в основе механизма действия ферментов оксидоредуктаз [173]. В окислительной среде FeСІІІ, лишенный белкового апофермента, достаточно лабилен. По этой причине при моделировании биологических процессов в системах, содержащих FeСІІІ и H₂O₂, каталитический распад H₂O₂ сопровождается окислительной деструкцией FeСІІІ. Скорость этих двух процессов зависит от состояния FeСІІІ в растворе (степени его агрегирования) и может изменяться в присутствии различных веществ.

Было установлено влияние на взаимодействие FeСІІІ с H_2O_2 солей NaHCO_3 и Na_2HPO_4 , входящих в состав биологических жидкостей и являющихся компонентами буферных растворов, а также бромида цетилтриметиламмония и поли-*N*-винилпирролидона, широко применяемых в физико-химическом моделировании [255]. При этом особое внимание уделялось состоянию FeСІІІ в этих системах.

Зависимость скорости распада H_2O_2 , катализируемого FeСІІІ, в 0.1 н. NaOH от концентрации FeСІІІ (рисунок 6.8) имеет максимум, соответствующий $4.5 \cdot 10^{-4}$ М FeСІІІ. Представлялось важным выяснить, каково состояние FeСІІІ в растворе при этой концентрации. График изменения оптической плотности растворов FeСІІІ в 0.1 н. NaOH в зависимости от концентрации металлопорфирина изображен на рисунке 6.9. Прямая линия на рисунке 6.9, соответствующая закону Бугера-Ламберта-Бера (значение молярного коэффициента экстинкции для FeСІІІ составляет $90000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [109]), совпадает с экспериментальной прямой в интервале концентраций $(0.3-1.5) \cdot 10^{-5}$ М. Как видно

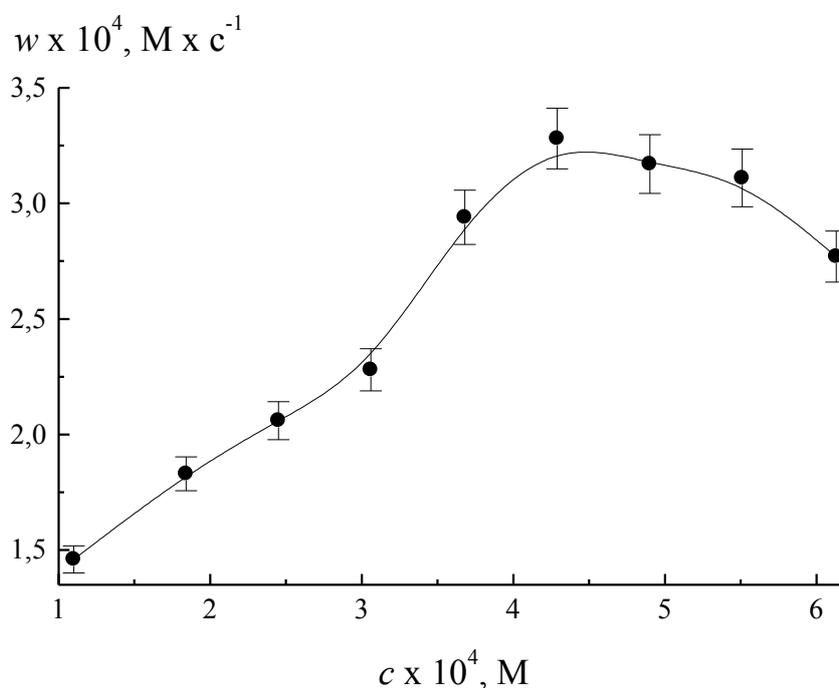


Рисунок 6.8. Скорость каталитического распада H_2O_2 в зависимости от концентрации FeСІІІ.

из рисунка 6.9, при концентрации FeClPP , превышающей $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ М, наблюдается отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера, свидетельствующее о протекании процесса димеризации FeClPP [256]. Следовательно, максимум каталитической активности FeClPP в распаде H_2O_2 соответствует состоянию димера FeClPP .

Как сообщается в работе [25], железопорфирины при взаимодействии с H_2O_2 образуют частицу феррильного типа. В данном случае ее формула записывается как $\text{PPFe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Эта частица обладает высокой реакционной способностью, и окислительной деструкции подвергаются молекулы FeClPP . Частицы $\text{PPFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ легко образуются, если комплекс FeClPP находится в мономерной форме. В димерном состоянии FeClPP с генерацией $\text{PPFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ конкурирует процесс образования менее активного μ -оксодимера $(\text{PPFe}^{\text{III}})_2\text{O}$. Следовательно, находясь в состоянии димера, FeClPP в меньшей степени окисляется и утрачивается как катализатор.

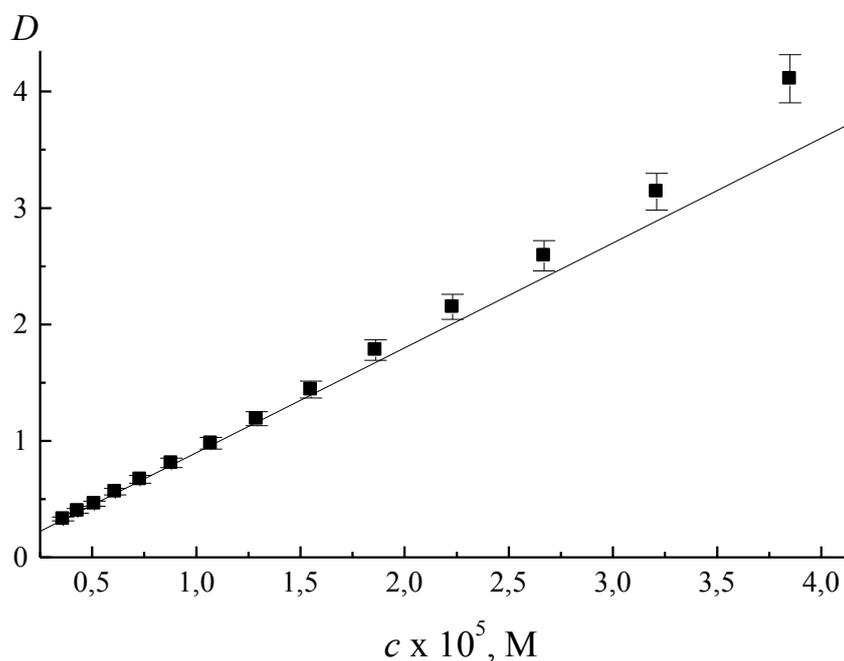


Рисунок 6.9. Зависимость оптической плотности растворов FeClPP от их концентрации.

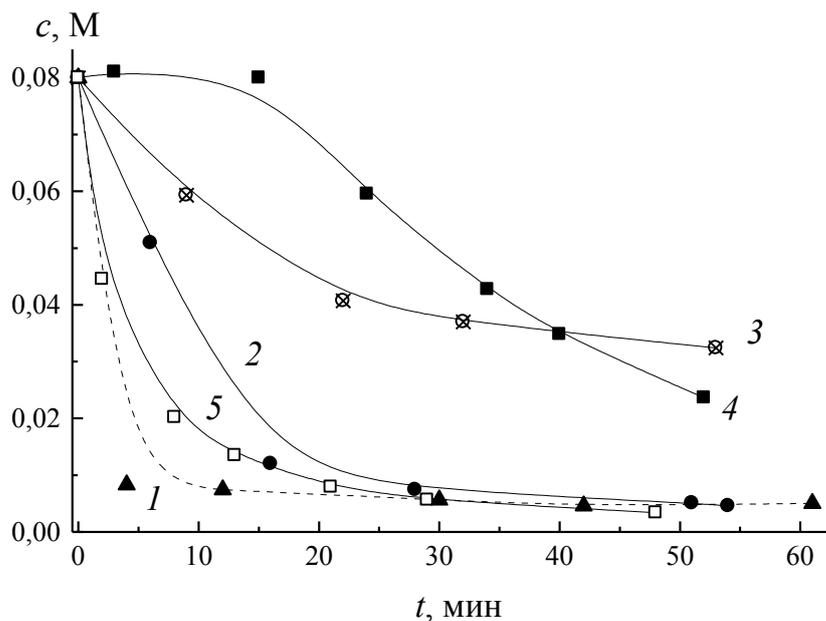


Рисунок 6.10. Кинетика распада H_2O_2 , катализируемого FeCl_3 , в 0.1 н. NaOH без добавок (1) и в 0.1 н. NaOH в присутствии NaHCO_3 (2), Na_2HPO_4 (3), ЦТАБ (4) и ПВП (5).

Данная особенность взаимодействия FeCl_3 и H_2O_2 позволяет объяснить снижение скорости распада H_2O_2 , катализируемого FeCl_3 , при добавлении катионного поверхностно-активного вещества ЦТАБ (рисунок 6.10). Введение ЦТАБ (3 мМ) 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-} [25], 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 (рисунок 6.10). Снижение скорости распада H_2O_2 в растворе бикарбоната вызвано также образованием пероксокарбонатов [257].

Известно, что ПВП поглощает до 50-60 % H_2O_2 по массе [244]. 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.

Таким образом, показано, что максимум каталитической активности комплекса железа(III) с протопорфирином IX в распаде H_2O_2 соответствует

состоянию димера FeСІІІ. Изучено влияние на скорости распада H_2O_2 и деструкции FeСІІІ присутствия NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , бромида цетилтриметиламмония и поливинилпирролидона. Наблюдаемые особенности взаимодействия FeСІІІ и H_2O_2 в присутствии различных соединений необходимо учитывать при обсуждении роли H_2O_2 в биологических процессах, а также при разработке искусственных систем, моделирующих эти процессы.

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

7.1. Биосенсорные свойства растворов и полимерных пленок двухпалубных фталоцианинов

В связи с привлекательностью применения редокс-свойств лантанидных дифталоцианинов для оптической [258] и люминесцентной [74] диагностики в медико-биологических целях (см. раздел 3.5) показана принципиальная возможность использования супрамолекулярных ассоциатов $\text{Ln}\Phi\text{c}_2$ для твердофазного биоанализа [147, 154].

Тонкие пленки для исследования были получены из растворов смеси двухпалубных фталоцианинатов лютеция или иттербия с поливинилпирролидоном или поливиниловым спиртом на кварцевых подложках. Как показало микроскопическое исследование, образующиеся после высыхания пленки неоднородны (рисунок 7.1.). Кристаллы дифталоцианина внутри полимерной матрицы формируются нерегулярно, образуя сложные микроструктуры [259]. Подобная картина характерна как для ПВП-, так и для ПВА-матриц.

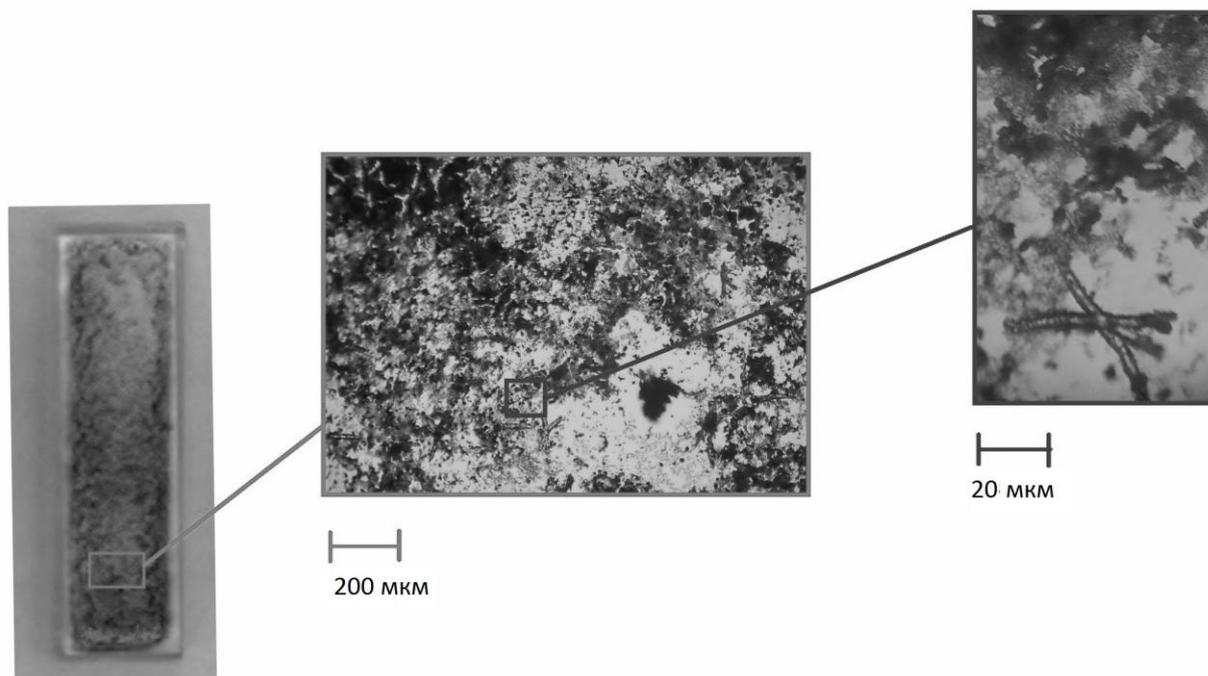


Рисунок 7.1. Микроскопическое изображение пленки ПВП, содержащей $\text{Yb}\Phi\text{c}_2$, на кварцевой подложке с увеличением в 200 и 20 мкм.

При приготовлении пленок использовали растворы LuФц_2 и YbФц_2 в хлороформе. Как видно из рисунка 7.2, согласно данным ЭСП в пленках ПВП и ПВА сохраняется нейтральная монадиальная форма двухпалубных фталоцианинов. Сохранение спектральных свойств лантанидного комплекса в твердом слое важно для дальнейшего использования. Вид спектра не изменялся при хранении пленок на воздухе и на свету как минимум в течение месяца. Обработка пленок гидратом гидразина приводит к мгновенному восстановлению LnФц_2 до анионной формы с Q_x^- и Q_y^- полосами при 628-630 и 710-720 нм. Отметим, что по сравнению с растворами в органических растворителях для спектров LuФц_2 и YbФц_2 , зарегистрированных в пленках, характерно батохромное смещение Q -полос, что вызвано нахождением металлокомплексов в составе твердофазной многокомпонентной системы. Взаимодействие LnФц_2 с веществами-аналитами в растворах и в пленках может, таким образом, существенно отличаться.

Специфичное взаимодействие дифталоцианиновых пленок с альбумином приводит к изменению спектра поглощения металлокомплекса, сопровождающемуся появлением полосы при 628 нм (рисунок 7.2). Таким образом, можно сделать вывод, что в полимерных пленках двухпалубные фталоцианины сохраняют сенсорные свойства, что позволяет рассматривать подобные структуры в качестве чувствительного элемента для биосенсоров.

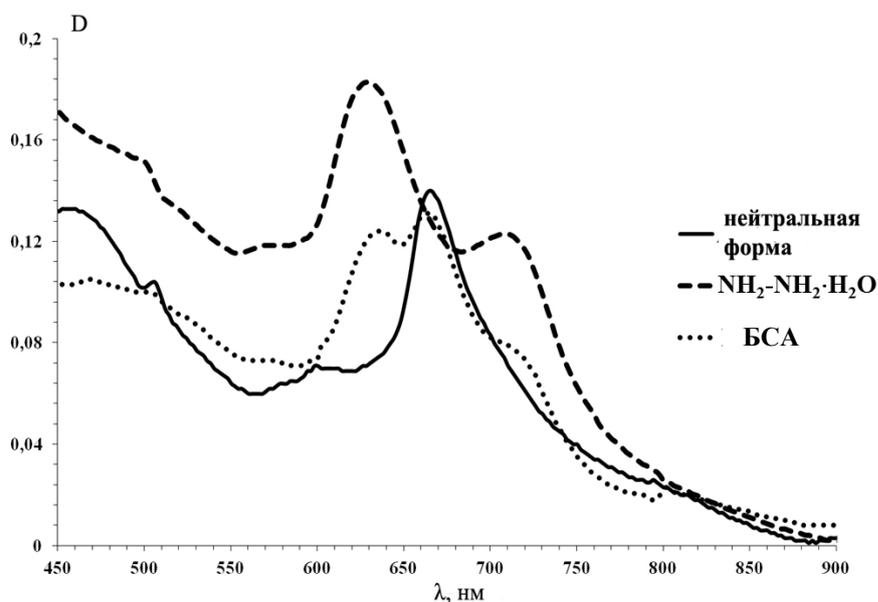


Рисунок 7.2. Электронные спектры YbФц_2 в полимерной матрице ПВА в исходном состоянии и после обработки гидратом гидразина и раствором БСА.

Также установлено влияние растворов нанокремнезема на поведение пленок двухпалубных фталоцианинов лутеция и иттербия с полимерными матрицами ПВП и ПВА.

Как показано на рисунке 7.3 на примере LuФц_2 в полимерной матрице ПВП, полоса в спектре поглощения дифталоцианина в сформированном слое характеризуется $\lambda_{\text{max}} = 662$ нм. Это свидетельствует о том, что и в этом случае двухпалубный комплекс находится в нейтральной форме. После обработки пленки раствором наноразмерного кремнезема происходит процесс восстановления LuФц_2 , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы при 662 нм, увеличение поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 618$ нм и появление плеча при 708 нм. Процесс восстановления фталоцианинов из нейтральной формы в присутствии наночастиц кремнезема также можно рассматривать как прототип чувствительного элемента для сенсора на нанокремнезем [260].

Для разработки сенсоров важна не только специфика распознавания, но и чувствительность к низким концентрациям вещества-аналита в растворе. Для этого были записаны спектры поглощения смесей при различном содержании наночастиц кремнезема в растворе. Процесс восстановления металлокомплекса

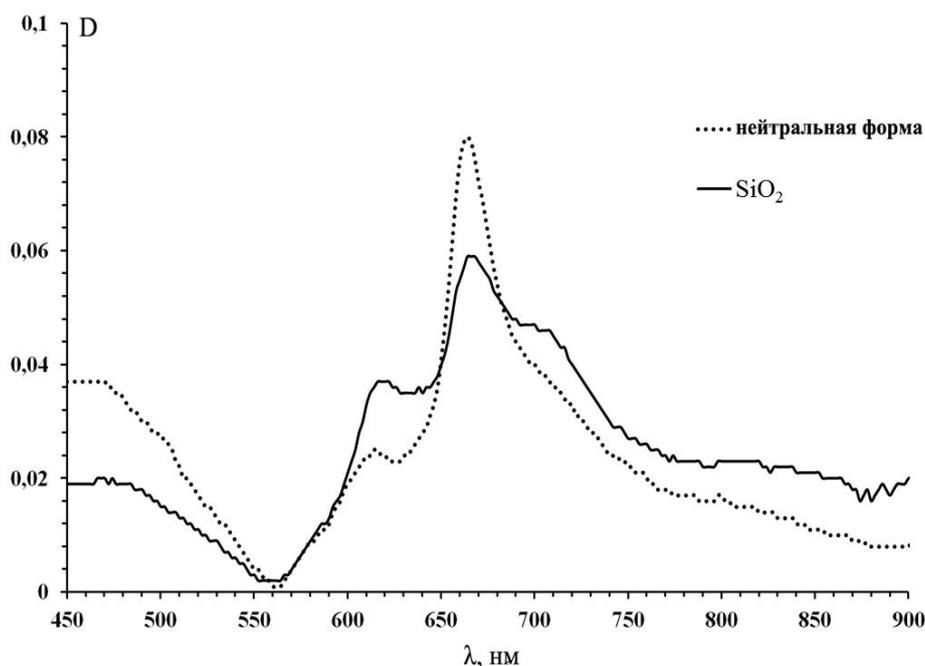


Рисунок 7.3. Электронные спектры LuФц_2 в полимерной матрице ПВП в исходном состоянии и после обработки раствором нанокремнезема.

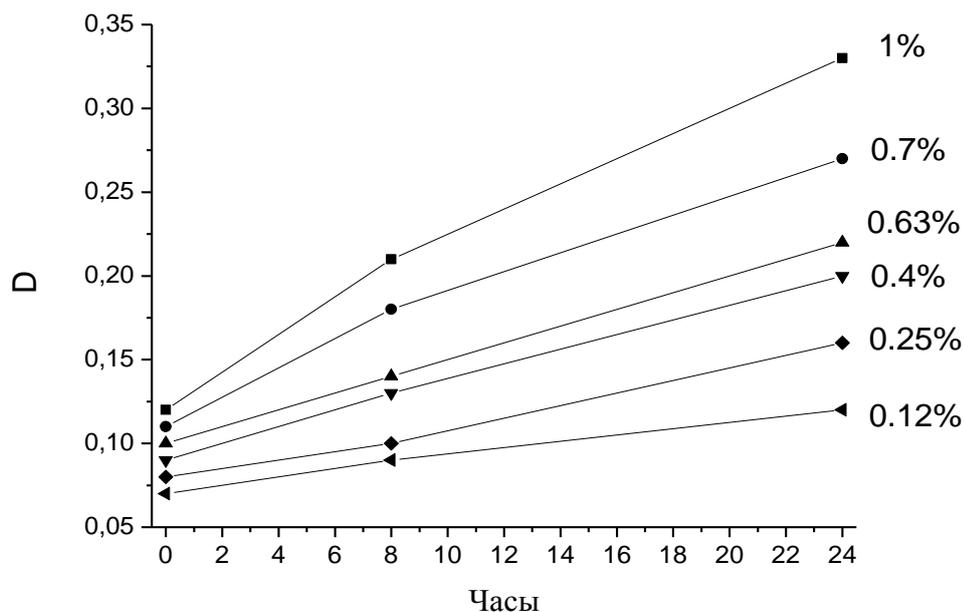


Рисунок 7.4. Кинетические кривые изменения поглощения при 620 нм во времени для образцов с различным содержанием (% по массе) наноразмерного кремнезема.

оказался достаточно длительным. Содержание восстановленной формы дифталоцианина достигает в полимерной пленке 100% за 24 ч. По полученным данным, на примере комплекса лютеция, были построены кинетические кривые (рисунок 7.4). Как видно из графика на рис. 7.4, LuF_{12} проявляет чувствительность даже при низких концентрациях диоксида кремния в растворе.

Таким образом, пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие двухпалубные фталоцианинаты Lu и Yb, характеризуются сенсорными свойствами. Специфическое поведение двухпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов в многокомпонентных системах могут представлять интерес для биомедицинской диагностики и количественного определения нанообъектов.

7.2. Биоцидная активность полимерных комплексов агрегатов фталоцианинатов железа и марганца

К настоящему времени детально изучена каталитическая активность комплексов железа и марганца, находящихся в мономолекулярной форме, в образовании активных форм кислорода [261-266]. В составе комплексов с полимерными солюбилизаторами металлокомплексы фталоцианинов могут

формировать агрегаты различных типов [124, 125, 135], что может существенно сказываться на их каталитических свойствах и, как следствие, на биоцидной активности. В связи с этим было рассмотрено агрегационное поведение фталоцианинатов железа(II) и марганца(II) в составе комплексов с водорастворимыми полимерами поли-*N*-винилпирролидоном и полиэтиленгликолем и определена биоцидная активность полимер-фталоцианиновых комплексов.

Использование 1%-ных растворов полимеров ПВП и ПЭГ позволяет солюбилизовать металлокомплексы фталоцианинов с образованием прозрачных водных растворов. Известно, что полоса поглощения мономолекулярных фталоцианинов лежит в области 670-690 нм [1, 3, 12, 21, 267]. По данным электронной спектроскопии в составе комплексов полимеров FeФц имеет полосы поглощения вблизи 655 и 850 нм (рисунок 7.5). Вид спектра практически не зависит от концентрации FeФц и типа полимера. Структура спектра позволяет считать, что FeФц представлен преимущественно молекулярными агрегатами, размер которых может составлять до нескольких нанометров. Нельзя исключать и изменение исходной степени окисления иона железа(II) в таких структурах [268].

Вид электронных спектров MnФц в полимерных комплексах мало меняется в зависимости от природы полимера (рисунок 7.6). В спектрах наблюдается поглощение с максимумом 620 нм. Наличие данного поглощения указывает на нахождение MnФц в форме *H*-агрегата стопочного строения, в которых, вполне вероятно, могут содержаться и димеры типа $(Mn^{III}Фц)_2O$ [269]. Поглощение малой интенсивности, проявляющееся в виде плеча при 690 нм, соответствует небольшой доле мономолекулярной формы MnФц. Таким образом, оба металлокомплекса при взаимодействии с полимерами ПВП и ПЭГ самоорганизуются в агрегаты.

Для оценки биоцидной активности полимерных комплексов было испытано их действие в отношении ряда болезнетворных микроорганизмов (таблицы 7.1-7.3) [270]. Растворы полимеров и Фц с концентрацией $6 \cdot 10^{-5}$ М обладают бактерицидным действием, сохраняющимся при разведении растворов в 16 раз. Величина биоцидного действия, оцененная по диаметру зоны задержки роста микроорганизмов, в 2-3 раза превышала активность мономолекулярной формы FeФц и MnФц, которая сохраняется при адсорбции их на наночастицы кремнезема.

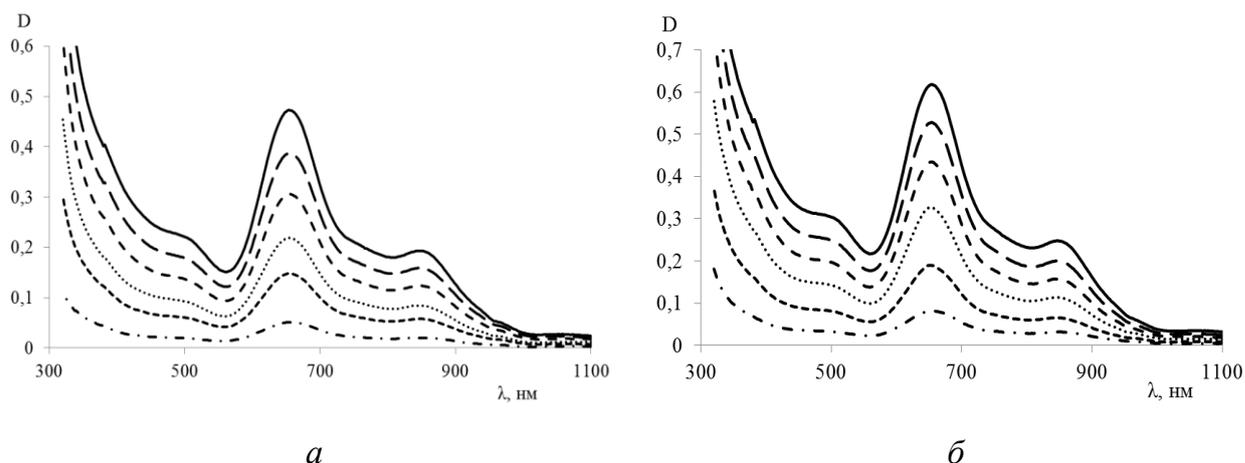


Рисунок 7.5. Спектры поглощения FeФц в комплексах с ПВП (*a*) и ПЭГ (*б*) в воде, соответствующие концентрации FeФц $0.5 \cdot 10^{-6}$, $1.0 \cdot 10^{-6}$, $1.5 \cdot 10^{-6}$, $2.0 \cdot 10^{-6}$, $2.5 \cdot 10^{-6}$ М.

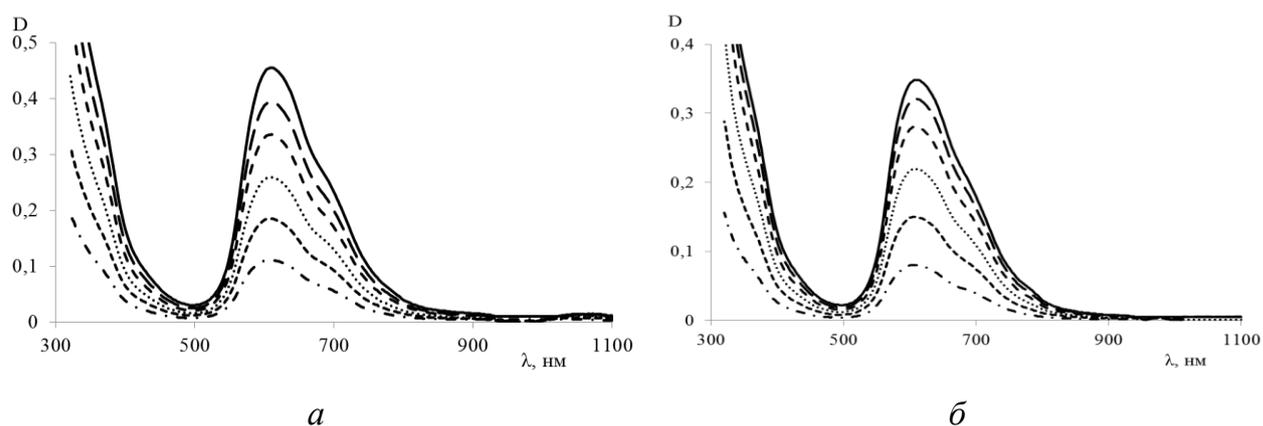


Рисунок 7.6. Спектры поглощения MnФц в комплексах с ПВП (*a*) и ПЭГ (*б*) в воде, соответствующие концентрации MnФц $0.5 \cdot 10^{-6}$, $1.0 \cdot 10^{-6}$, $1.5 \cdot 10^{-6}$, $2.0 \cdot 10^{-6}$, $2.5 \cdot 10^{-6}$ М.

Специфики влияния типа полимера в эксперименте отмечено не было как по агрегационному поведению FeФц и MnФц, так и по оценке их действия в отношении микроорганизмов. Бицидная активность полимерных комплексов FeФц схожа или несколько выше соответствующей величины для MnФц. Таким образом, вероятные структурные отличия наноагрегатов FeФц и MnФц в составе полимерных комплексов практически не сказываются на их бицидных свойствах, что позволяет говорить об универсальном механизме генерации активных форм кислорода и их действии на микроорганизмы для рассмотренных систем.

Таблица 7.1. Биоцидная активность комплексов FeФц и MnФц с ПВП и ПЭГ в отношении *Esherichia coli* 1257 и *Staphylococcus aureus* P209 по оценке диаметра зоны задержки роста тест-культуры (мм).

Комплекс	Разведение				
	–	1:2	1:4	1:8	1:16
<i>Esherichia coli</i> 1257					
FeФц-ПВП	24	22	18	14	10
FeФц-ПЭГ	38	32	20	15	10
MnФц-ПВП	28	25	20	15	10
MnФц-ПЭГ	29	20	14	9	9
<i>Staphylococcus aureus</i> P209					
FeФц-ПВП	22	18	16	14	9
FeФц-ПЭГ	42	36	24	20	13
MnФц-ПВП	32	24	18	15	10
MnФц-ПЭГ	26	20	17	14	8

Анализ данных о биоцидной активности растворов комплексов FeФц и MnФц с полимерами показал, что они оказывают бактериостатический и бактерицидный эффект в отношении представителей *Enterobacteriaceae*, в том числе и на сальмонеллы, играющие значительную роль в развитии токсико-пищевых инфекций человека. Полимерные комплексы FeФц и MnФц активны в отношении культуры золотистого стафилококка (таблицы 7.2, 7.3). Это показывает целесообразность создания на основе полимеров и комплексов железа и марганца средств контроля контаминации объектов окружающей среды в отношении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов [271].

Таким образом, выявлена молекулярная агрегация фталоцианинатов железа и марганца в составе комплексов с поли-*N*-винилпирролидоном и полиэтиленгликолем. Определена биоцидная активность полимер-фталоцианиновых комплексов в отношении 9 культур микроорганизмов.

Таблица 7.2. Спектр действия растворов комплексов FeФц с ПВП и ПЭГ в разведении 1:4 по оценке диаметра зоны задержки роста бактериальных тест-культур (мм).

Микроорганизм	Зона задержки	
	FeФц-ПВП	FeФц-ПЭГ
<i>Proteus mirabilis</i>	15	17
<i>Proteus vulgaris</i>	20	20
<i>Citrobacter freundii</i>	19	20
<i>Salmonella infantis</i>	16	20
<i>Salmonella typhimurium</i>	14	16
<i>Salmonella london</i>	15	16
<i>Salmonella enteritidis</i>	14	13

Таблица 7.3. Спектр действия растворов комплексов MnФц с ПВП и ПЭГ в разведении 1:4 по оценке диаметра зоны задержки роста бактериальных тест-культур (мм).

Микроорганизм	Зона задержки	
	MnФц-ПВП	MnФц-ПЭГ
<i>Proteus mirabilis</i>	12	10
<i>Proteus vulgaris</i>	15	14
<i>Citrobacter freundii</i>	15	12
<i>Salmonella infantis</i>	14	11
<i>Salmonella typhimurium</i>	12	10
<i>Salmonella london</i>	11	13
<i>Salmonella enteritidis</i>	12	11

Результаты эксперимента показывают, что агрегаты фталоцианиновых комплексов железа и марганца, благодаря более выраженным 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

С середины 80-х годов прошлого века фталоцианины вызывают большой интерес в медицине в качестве фотосенсибилизаторов (веществ, повышающих чувствительность биологических тканей к свету) для диагностики и лечения ряда онкологических и неонкологических заболеваний с помощью нового клинического подхода – фотодинамической терапии (ФДТ), основой которой является фотодинамическое воздействие (ФДВ) [272].

ФДВ представляет собой неинвазивный двухкомпонентный метод, составляющими которого являются фотосенсибилизатор и низкоинтенсивное лазерное излучение. В результате взаимодействия фотосенсибилизатора и света определенной длины волны происходит образование активных форм кислорода, которые, являясь цитотоксичными агентами, вызывают структурные повреждения клеток и приводят к их гибели [7, 9, 61, 273-275]. Для эффективного функционирования МФц в качестве фотосенсибилизаторов принципиально нахождение их молекул либо в мономолекулярной (изолированной) форме [130], либо в составе фотохимически активных агрегатов. В этом случае отсутствуют процессы аннигиляции (самотушения) триплетных возбужденных состояний, что приводит к эффективному триплет-триплетному переносу энергии на кислород и запуску механизма ФДВ.

В настоящее время для повышения водорастворимости фотосенсибилизаторов и специфичности их доставки к клеткам-мишеням существует два основных подхода – химическая модификация и использование различных носителей. Химическая модификация подразумевает введение в молекулу фотосенсибилизаторов различных по природе периферийных заместителей, обеспечивающих образование водорастворимых ионных форм соединений. Ярким примером подобной модификации фталоцианина алюминия является Фотосенс® (ФС®) – сульфированный фталоцианинат гидроксиалюминия – препарат, одобренный для клинического применения при фотодинамической

терапии рака. Однако из-за особенностей строения фотосенсибилизаторов химическая модификация не всегда возможна и эффективна. К другому подходу, позволяющему увеличить гидрофильные свойства фотоактивных веществ, относится получение стабильных водорастворимых супрамолекулярных комплексов, основой которых являются липосомы [276], полимерные наночастицы [277], наноразмерный кремнезем [135, 140, 278] и биополимеры [279]. Среди носителей наиболее перспективными считаются поли-*N*-винилпирролидон и наноразмерный кремнезем, которые признаны биосовместимыми и безопасными [280]. Кроме того, известно, что во многих случаях супрамолекулярные комплексы характеризуются повышенной селективностью накопления фармакологически активного вещества в очаге патологии [281]. Основными преимуществами $n\text{SiO}_2$, по сравнению с другими носителями, являются большая плотность поверхности, химическая инертность, возможность изменять размер пор и модифицировать поверхность [280-282]. ПВП растворим как в воде, так и в органических растворителях и характеризуется низкой токсичностью, высокой химической стабильностью и тканесовместимостью [279, 283]. В последние годы ПВП широко используется для модификации различных поверхностей (наночастицы, катетеры, биочипы, биосенсоры и др.), что позволяет снизить абсорбцию к ним белков и существенно расширить область применения [283].

Метод ФДВ широко используется в онкологической практике для элиминации новообразований, после чего в месте прежней локализации опухоли происходит частичное или полное восстановление исходной тканевой структуры. Основными клеточными элементами тканевой репарации после ФДВ являются мультипотентные мезенхимные стромальные клетки (ММСК), которые не только формируют строму многих тканей, но и могут принимать участие в ангиогенезе [284, 285]. Соответственно, вопрос устойчивости стромальных клеток к фотодинамической терапии весьма актуален, поэтому ММСК были выбраны в качестве клеточной модели для проведения ФДВ.

Была проведена оценка темновой токсичности водорастворимых супрамолекулярных комплексы АС1Фц на основе $n\text{SiO}_2$ и ПВП с охарактеризованными фотофизическими свойствами (см. раздел 3.3). Особое внимание уделено способности к агрегации МФц в нанокompозитной

модификации. Проведен сравнительный анализ степени накопления в ММСК и фотодинамической активности супрамолекулярных комплексов АlСlФц с различной склонностью к агрегации [136, 154].

Отдельные компоненты ФДВ могут неизбирательно воздействовать на клетки и ткани, поэтому важно, чтобы они не обладали токсическим эффектом. Ранее мы показали, что ни ФС® (10 мкг/мл), ни лазерное облучение ($\lambda = 675$ нм) дозами 2-50 Дж/см² не влияют на жизнеспособность и функциональные свойства ММСК [286]. Поэтому на следующем этапе работы была изучена темновая цитотоксичность полученных супрамолекулярных комплексов АlСlФц, стабилизированных в nSiO₂, ПВП, и ФС®. Было установлено, что ни ФС®, ни АlСlФц-ПВП в концентрациях 100-1000 нг/мл не оказывают повреждающего воздействия на ММСК (рисунок 7.7а). АlСlФц-nSiO₂ в концентрации 100 нг/мл не влиял на жизнеспособность исследуемых клеток, а в концентрациях 500-1000 нг/мл обладал выраженным цитотоксическим эффектом. В связи с этим для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация 100 нг/мл.

Важнейшими клеточными органеллами, реагирующими на внешнее воздействие, являются митохондрии и лизосомы, поэтому оценка их функционального состояния отражает состояние всей клетки в целом. При исследовании влияния нанокompозитных фталоцианинов, стабилизированных в nSiO₂ и ПВП, на активность лизосом были обнаружены разнонаправленные эффекты: накопление АlСlФц-nSiO₂ приводило к увеличению количества клеток, содержащих активные лизосомы, в то время как накопление АlСlФц-ПВП не влияло на активность лизосомального компартмента ММСК (таблица 7.4).

Таблица 7.4. Влияние ФС® и супрамолекулярных комплексов АlСlФц на лизосомальную активность ММСК.

Супрамолекулярный комплекс	Среднее количество клеток с активными лизосомами	Интенсивность флуоресценции, нормированная на число клеток
Контроль	1 ± 0	1 ± 0
АlСlФц-nSiO ₂	1,637 ± 0,354*	1,524 ± 0,091*
АlСlФц-ПВП	0,999 ± 0,076	0,942 ± 0,022

Примечание. Данные представлены в виде $M \pm SD$ (n=3), * – $p < 0,05$.

Трансмембранный потенциал митохондрий оценивали при помощи катионного потенциал-зависимого красителя JC-1, способного образовывать в активных митохондриях J-агрегаты, характеризующиеся красным свечением. Было показано, что инкубация клеток с супрамолекулярными комплексами AlClФц индуцировала гиперполяризацию митохондриальной мембраны, причем в случае AlClФц-nSiO₂ эффект был выражен сильнее (рисунок 7.7б).

Чувствительность клеток к ФДВ определяется, прежде всего, их способностью накапливать светочувствительный краситель. Сравнительный анализ накопления фталоцианинов показал, среди исследованных фотосенсибилизаторов наибольшей тропностью к ММСК обладает AlClФц-nSiO₂ – его внутриклеточное содержание после инкубации 24 ч было в 10 раз выше, чем у ФС® и AlClФц-ПВП (рисунок 7.8).

Далее была исследована фотодинамическая активность синтезированных нанокompозитных фталоцианинов, которую оценивали по количеству супероксида, образующегося в митохондриях после облучения клеток, накопивших фотосенсибилизатор. ФДВ с использованием AlClФц-nSiO₂ (100 нг/мл), AlClФц-ПВП (1 мкг/мл) и ФС® (10 мкг/мл) индуцировало генерацию супероксида, внутриклеточное количество которого увеличивалось в среднем в 5 раз (рисунок 7.9). При облучении клеток, накопивших AlClФц-ПВП (100 нг/мл) и ФС® (100 нг/мл), изменение уровня супероксида в клетках не было детектировано. Сравнительный анализ эффективности ФДВ с использованием различных модификаций фталоцианинов показал, что использование AlClФц-nSiO₂ позволяет наиболее эффективно элиминировать клетки: LC₉₀ (концентрация, при которой через 24 ч после ФДВ гибнет 90% клеток) для выбранной дозы облучения 10 Дж/см² составляла 50 нг/мл, 500 нг/мл и 5 мкг/мл для AlClФц-nSiO₂, AlClФц-ПВП и ФС® соответственно (рисунок 7.10). При применении фотодинамического подхода *in vivo* важно, каким способом будут гибнуть клетки, поскольку массовая некротическая гибель, в отличие от апоптоза, обычно сопровождается развитием воспалительной реакции, что является крайне нежелательным. Выявление активности каспазы 3 в ММСК после ФДВ с различными модификациями AlClФц позволило заключить, что во всех случаях гибель ММСК происходила путем апоптоза (рисунок 7.11).

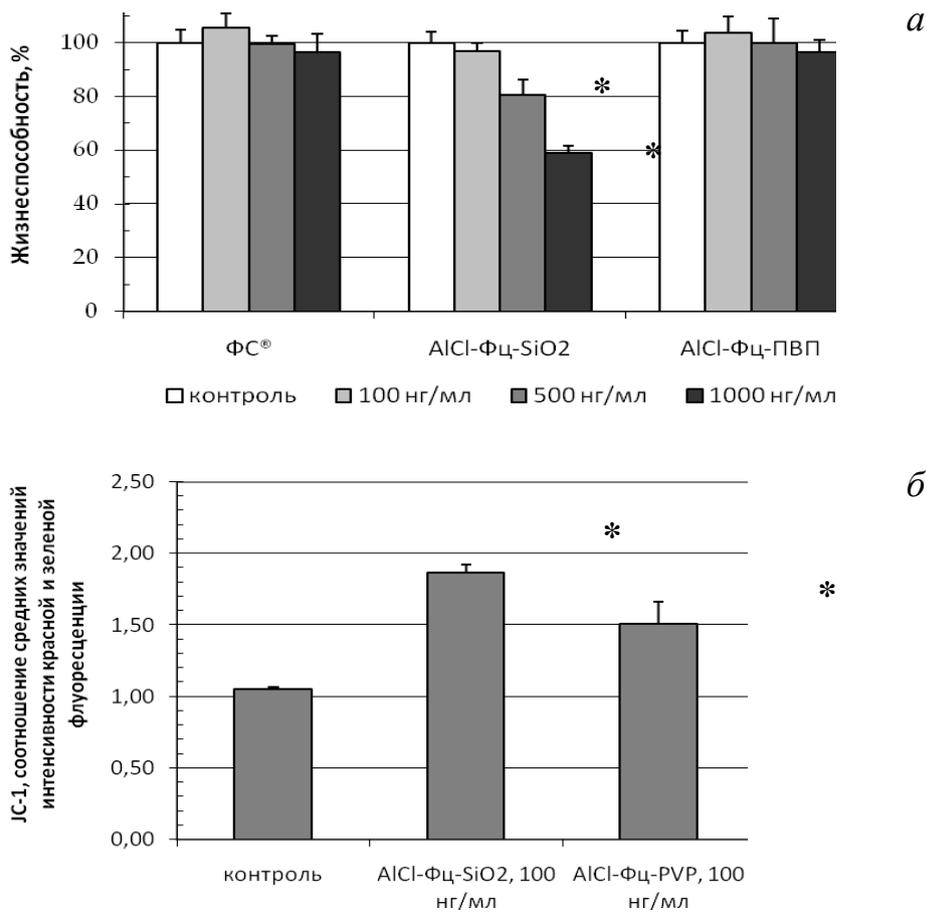


Рисунок 7.7. Темновая цитотоксичность различных модификаций фталоцианина алюминия: *a* – влияние ФС®, AlClФц- nSiO₂ и AlClФц-ПВП на жизнеспособность ММСК, МТТ-тест (M+SD, * - p<0,05, n=5); *б* – влияние различных модификаций фталоцианина алюминия на трансмембранный потенциал митохондрий, проточная цитофлуориметрия, окраска JC-1 (M+SD, * - p < 0.05, n = 3).

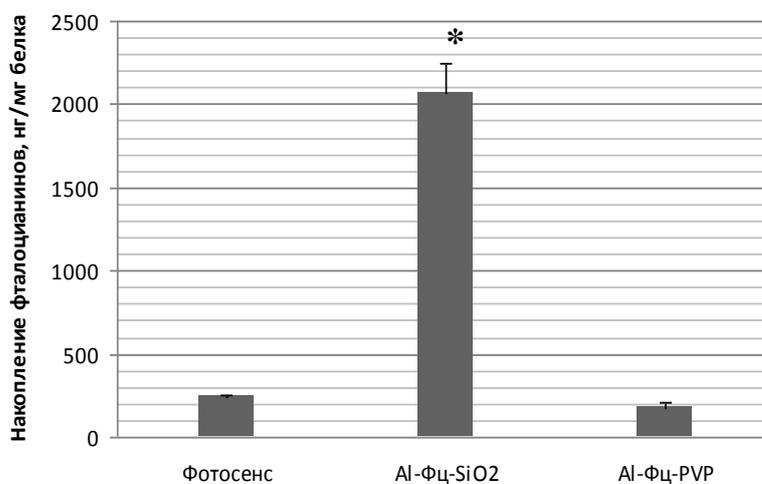


Рисунок 7.8. Накопление ФС®, AlClФц- nSiO₂ и AlClФц-ПВП в ММСК (M+SD, * - p < 0.05, n = 3).

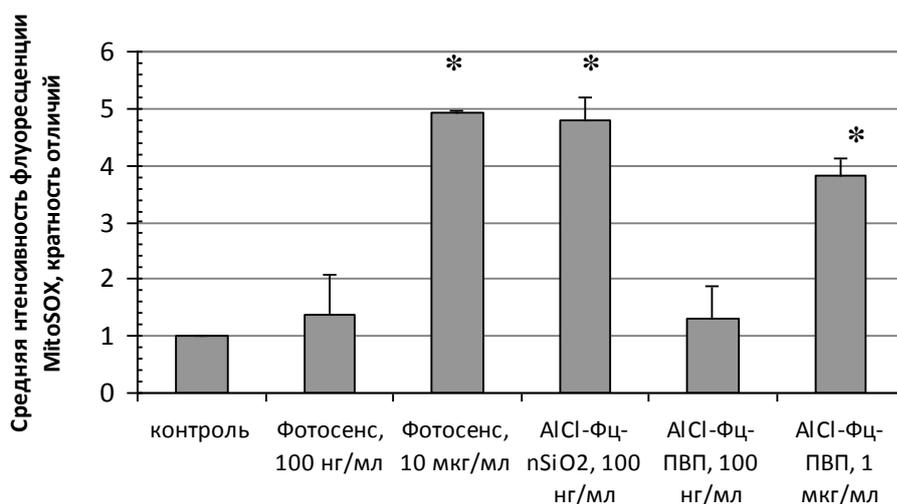


Рисунок 7.9. Эффективность индукции супероксида при использовании различных модификаций фталоцианина алюминия. Супероксид выявляли с помощью флуорисцентного красителя MitoSOX, клетки анализировали через 10 мин после ФДВ 10 Дж/см² (проточная цитофлуориметрия, М+SD, * - $p < 0.05$, $n = 3$).

В последние годы нанотехнологии, стремительно развивающиеся области прикладной и фундаментальной науки, получают все большее распространение в биологии и медицине, что связано с их высокой перспективностью и широкими возможностями. На основе наночастиц разрабатываются различные системы для адресной доставки терапевтических агентов (лекарств, антител, фотоактивных веществ и др.) к клеткам и тканям, которые используются, в частности, для фотодинамической терапии. Использование наночастиц в качестве носителей для фотосенсибилизаторов позволяет не только снизить агрегацию молекул фотоактивных веществ и увеличить растворимость гидрофобных фотосенсибилизаторов, но и повысить селективность их накопления в клетках-мишенях. Мы показали, что фотофизические свойства полученных нанокондитных фотосенсибилизаторов существенно различаются, что связано с различной формой существования фталоцианина в супрамолекулярных комплексах. Как известно, размер АlClФц составляет около 1.4 нм; этот краситель является гидрофобным и склонен к агрегации в водных растворах. Для его стабилизации в работе были использованы nSiO₂ и ПВП. Преимуществом первого носителя является возможность изменять размер пор, который в случае среднепористого кремнезема составляет всего 3.3 нм [280, 282]. Поэтому в синтезированных комплексах МФц на поверхности nSiO₂ были представлены

преимущественно мономерной формой. В отличие от кремнезема, структура ПВП такова, что размер стабилизированных в нем нанокластеров составляет обычно не менее 20 нм [287], что в совокупности со склонностью МФц к агрегации приводит к образованию nano-агрегатов AlCl-Фц размером 20-40 нм.

В наших исследованиях *in vitro* было показано, что модификация МФц существенно влияет на их аккумуляцию в клетках. Высокая тропность AlClФц, стабилизированного в nSiO₂, к клеткам может объясняться большой эффективной площадью наночастиц кремнезема. Кроме того, захват нанокомпозитных фотосенсибилизаторов происходит преимущественно путем эндоцитоза [281], что не только увеличивает эффективность накопления фотоактивного красителя, но и объясняет обнаруженное нами увеличение активности лизосом в присутствии AlClФц-nSiO₂. Ранее было показано, что агрегация фталоцианинов в водных растворах существенно снижает уровень их внутриклеточного накопления [288]. Соответственно, низкая тропность ММСК к ФС® и AlClФц-ПВП связана, по-видимому, с агрегацией. Кроме того, ПВП, в отличие от кремнезема, не способствует захвату гидрофобных молекул путем эндоцитоза, а лишь препятствует их агрегации – попадание вещества в клетку в этом случае

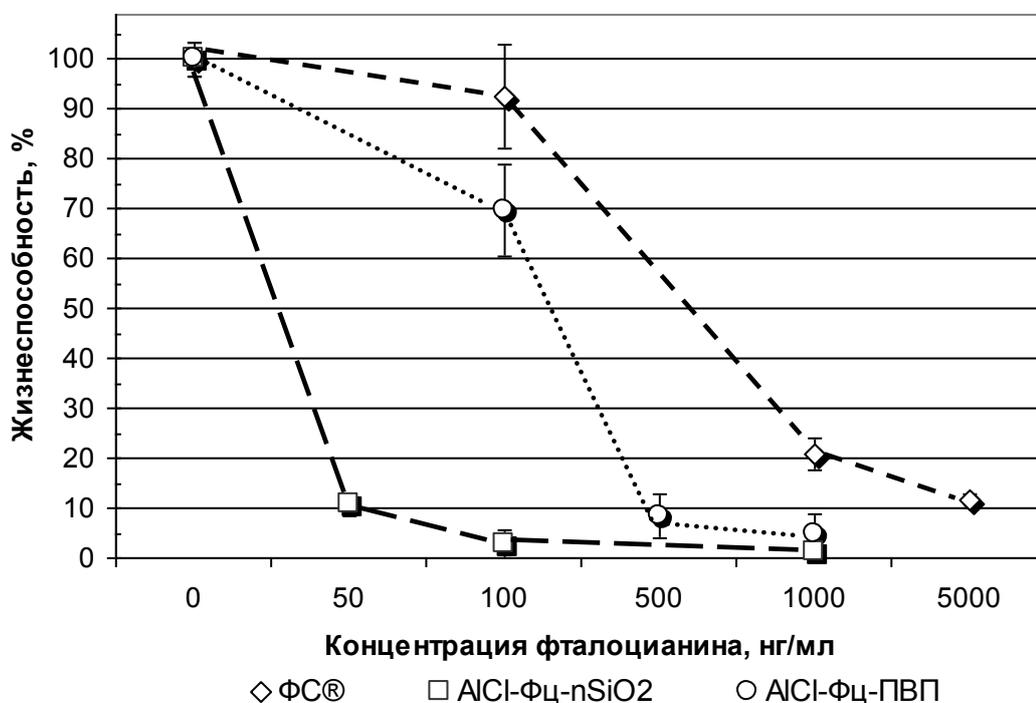


Рисунок 7.10. Сравнение эффективности ФДВ с использованием различных фотосенсибилизаторов, облучение дозой 10 Дж/см² (МТТ-тест, $M \pm SD$, $n = 3$).

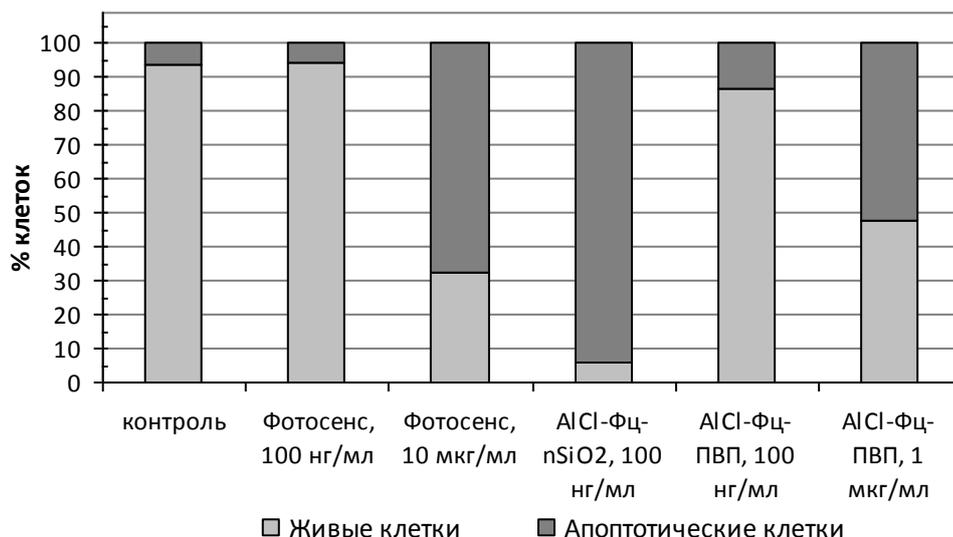


Рисунок 7.11. Эффективность индукции апоптоза с помощью ФДВ в ММСК при использовании различных модификаций фталоцианинов. Апоптотические клетки детектировали по субстратной активности каспазы 3 с помощью набора NucView 488 Caspase-3 Assay Kit for Live Cells через 3 ч после ФДВ 10 Дж/см² (проточная цитофлуориметрия, усредненные данные 3 независимых экспериментов).

осуществляется путем диффузии через плазматическую мембрану, что также снижает скорость внутриклеточного накопления красителя [279]. Отсутствие влияния AlCl₃Фц-ПВП на лизосомальную активность ММСК при аккумуляции может также свидетельствовать о мембранной локализации красителя. Гиперполяризация митохондрий, обнаруженная при аккумуляции нанокompозитных фталоцианинов в ММСК, свидетельствует о стимуляции клеточного метаболизма [289].

Целью ФДВ является элиминация клеток-мишеней, поэтому в настоящей работе была изучена фотодинамическая активность синтезированных супрамолекулярных комплексов фталоцианинов и эффективность ФДВ с их использованием. Основным действующим компонентом воздействия являются АФК, поэтому для определения фотодинамической активности использовали MitoSOX – флуорофор, позволяющий детектировать супероксид в клетках. Было показано, что облучение ММСК, инкубированных с AlCl₃Фц-nSiO₂ (100 нг/мл), приводило к высокой продукции супероксида в ММСК. В случае AlCl₃Фц-ПВП и ФС® для индукции супероксида требовались более высокие концентрации – 1 нг/мл и 10 мкг/мл соответственно. В работе была показана прямая зависимость между цитотоксическим эффектом воздействия и уровнем образующегося

супероксида: эффективность ФДВ возрастала в ряду $AlClФц-nSiO_2 - AlClФц-ПВП - ФС®$. Меньшая цитотоксичность $AlClФц-ПВП$ в ФДВ по сравнению с $AlClФц-nSiO_2$ связана, по-видимому, не только с его более низким клеточным накоплением, но и с образованием наноагрегатов. Так, в литературе неоднократно упоминается, что агрегация фотосенсибилизаторов способствует безызлучательным путям релаксации молекул из возбужденного состояния, что существенно снижает эффективность генерации синглетного кислорода и эффективность ФДВ в целом [290, 291]. Можно предположить, что ФДВ с использованием $AlClФц-ПВП$ более эффективно, чем с $ФС®$, благодаря меньшему размеру агрегатов фталоцианина.

Таким образом, получены водорастворимые супрамолекулярные комплексы фталоцианина алюминия на основе наноразмерного кремнезема ($AlClФц-nSiO_2$) и поли-*N*-винилпирролидона ($AlClФц-ПВП$), содержащие редкие фотоактивные агрегаты. Рассчитаны излучательные времена жизни, коэффициенты экстинкции и значения энергии электронных переходов изолированных и ассоциированных металлокомплексов фталоцианинов. Определены нетоксичные концентрации синтезированных нанокompозитных фотосенсибилизаторов *in vitro*. Проведена сравнительная характеристика эффективности фотодинамического воздействия с использованием различных модификаций фталоцианина алюминия: Фотосенса®, $AlClФц-nSiO_2$ и $AlClФц-ПВП$. В качестве клеточной модели для проведения фотодинамического воздействия были выбраны мезенхимные стромальные клетки. Показано, что наибольшей тропностью к клеткам обладал $AlClФц-nSiO_2$. Облучение клеток, накопивших фталоцианины, приводило к генерации активных форм кислорода и последующей клеточной гибели путем апоптоза. Использование нанокompозитной модификации позволило существенно снизить эффективную концентрацию фотосенсибилизатора и повысить цитотоксический эффект фотодинамического воздействия.

Использование нанокompозитных фталоцианинов позволяет на порядок увеличить эффективность ФДВ. Фотодинамическая активность супрамолекулярных комплексов на основе $nSiO_2$ существенно выше, чем на основе $ПВП$. ФДВ с использованием различных модификаций фталоцианинов позволяет эффективно элиминировать ММСК.

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

Селективность аккумуляции фотосенсибилизатора в клетках-мишенях достигается за счет их более высокой метаболической активности и рецепторной специфичности по сравнению с нормальными клетками [292-294]. Вещества ряда фталоцианинов перспективны не только для проведения ФДВ, но и для диагностики различных патологий [295]. В связи с этим осуществлено исследование цитотоксичности супрамолекулярных комплексов фталоцианинатов магния, алюминия и цинка на ММСК, а также проведен сравнительный анализ накопления и эффективности ФДВ *in vitro* при использовании различных концентраций фотосенсибилизаторов [296]. В качестве носителей использовали наноразмерный кремнезем (диаметр частиц 60 нм) и поли-N-винилпирролидона.

Ранее было показано, что лазерное облучение дозами 2-50 Дж/см² не оказывает воздействия на ММСК [297], поэтому была проанализирована только темновая цитотоксичность супрамолекулярных комплексов MgФц, AlClФц и ZnФц. Было установлено, что ни носители (ПВП и nSiO₂), ни супрамолекулярные комплексы AlClФц-nSiO₂, ZnФц-ПВП не обладают цитототоксическим эффектом на ММСК (рисунок 7.12). В то время как фталоцианины магния и цинка, конъюгированные с nSiO₂, а также MgФц в комплексе с ПВП (50-500 нг/мл) существенно (на 15-25%) снижают жизнеспособность ММСК (рисунок 7.12).

Как известно, эффективность ФДВ определяется тремя основными факторами: фотохимической активностью фотосенсибилизаторов, способностью клеток аккумуляции фотосенсибилизатора и чувствительностью клеток к окислительному стрессу [297]. В настоящей работе фотохимическая активность нанокompозитных фотосенсибилизаторов была проанализирована в модельной химической системе на основе ДФБФ, специфичного к ¹O₂. Сравнение квантовых выходов генерации синглетного кислорода (таблица 7.5) показало, что в составе супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизирующая активность фталоцианинов увеличивается по сравнению с их растворами в аналогичном растворителе. Кроме того, найденные значения Φ_Δ для всех рассмотренных систем превышают эту величину для водорастворимого металлокомплекса Фотосенс®.

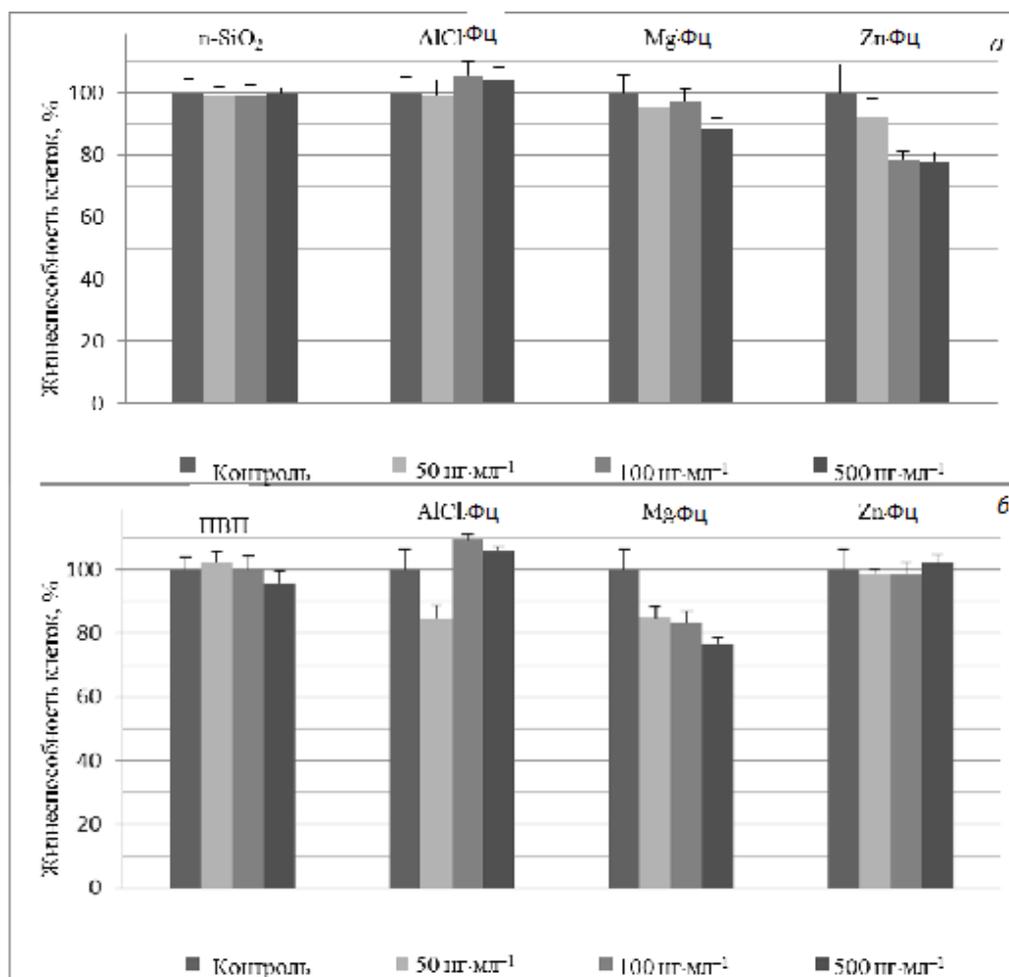


Рисунок 7.12. Определение темновой цитотоксичности фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах с $n\text{-SiO}_2$ (a) и ПВП (b) на ММСК ($M+SD$; $p < 0.01$, различия достоверны по сравнению с контролем, критерий Манна-Уитни).

На следующем этапе было проанализировано влияние модификации фталоцианинов на их тропность к клеткам. Используемые в работе фотосенсибилизаторы AlClФц, ZnФц и MgФц являются гидрофобными, в связи с чем они накапливаются преимущественно в клеточных мембранах, что увеличивает эффективность ФДВ. С другой стороны, эти молекулы плохо растворяются в физиологических жидкостях и легко агрегируют, что не только значительно ухудшает их фотохимические свойства, но и в ряде случаев затрудняет их введение в организм и препятствует накоплению фотосенсибилизаторов клетками.

Для оценки эффективности модификации фталоцианинов было проанализировано их накопление в ММСК, которое сопоставляли с накоплением Фотосенса® - химической модификации фталоцианина алюминия, разрешенной к клиническому применению. При определении аккумуляции супрамолекулярных

Таблица 7.5. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода при фотосенсибилизации супрамолекулярными комплексами фталоцианинов в смеси ДМФА-вода (1:1).

Соединение	Носитель	Φ_{Δ}
AlClФц	—*	0.17
	nSiO ₂	0.24
	ПВП	0.55
Фотосенс®	—*	0.21
MgФц	—*	0.20
	nSiO ₂	0.42
	ПВП	0.61
ZnФц	—*	0.12
	—**	0.26
	nSiO ₂	0.36
	ПВП	0.58

Примечание. *Раствор фталоцианина в смеси ДМФА-вода (1:1). **Раствор ZnФц в ДМФА.

комплексов фталоцианинов в клетках было показано, что из полученных фотосенсибилизаторов наибольшей тропностью к ММСК обладает AlClФц, конъюгированный с nSiO₂, а наименьшей – комплекс AlClФц с ПВП (рисунок 7.13). Так, накопление AlClФц-nSiO₂ в клетках было 8.5 раз выше по сравнению с Фотосенсом® и в 11 раз – по сравнению с AlClФц-ПВП. Аналогичная тенденция наблюдалась и для ZnФц: тропность его супрамолекулярных комплексов с nSiO₂ к ММСК вдвое превышала таковую по сравнению с ПВП-комплексами. Вместе с тем, природа носителя практически не сказывалась на накоплении супрамолекулярных комплексов MgФц. В целом результаты показывают, что методы супрамолекулярной химии, более доступные, экологичные и менее дорогостоящие, чем химическая модификация, позволяют существенно увеличить эффективность доставки фотосенсибилизаторов.

Сравнительная оценка эффективности ФДВ по величине цитотоксического эффекта показала, что из полученных наноконъюгатных фотосенсибилизаторов достаточной фотоактивностью обладают конъюгаты AlClФц с nSiO₂ и MgФц с ПВП: ФДВ с их использованием позволяет эффективно элиминировать клетки

(рисунок 7.14). Низкая эффективность ФДВ при использовании супрамолекулярных комплексов MgФц с nSiO₂, ZnФц с ПВП в совокупности с их хорошим накоплением и флуоресцентным откликом (рисунок 7.13), позволяет рассматривать их потенциальными агентами для диагностики [298].

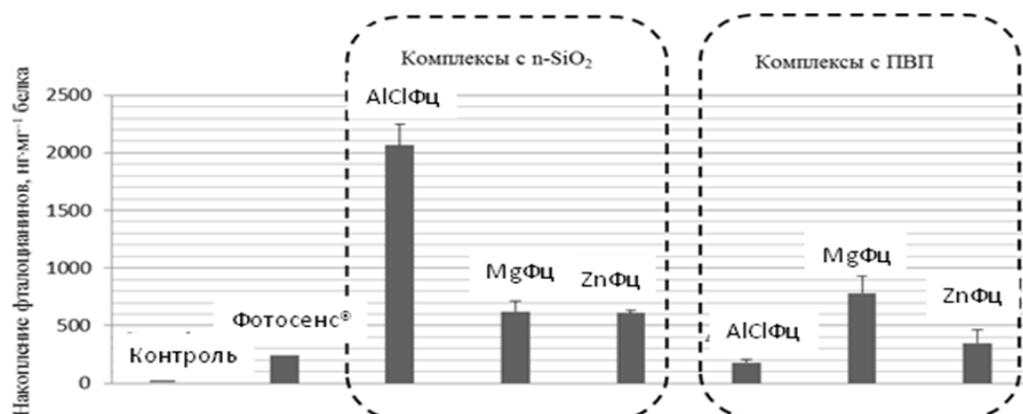
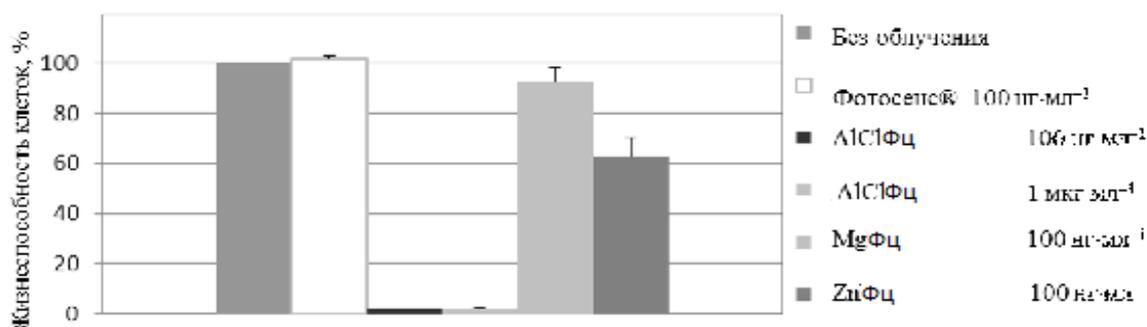


Рисунок 7.13. Накопление фталоцианинов (100 нг/мл, инкубация в течение 24 ч) в ММСК (M+SD; $p < 0.01$, различие достоверно по сравнению со значением для Фотосенса®, критерий Манна-Уитни).

а



б

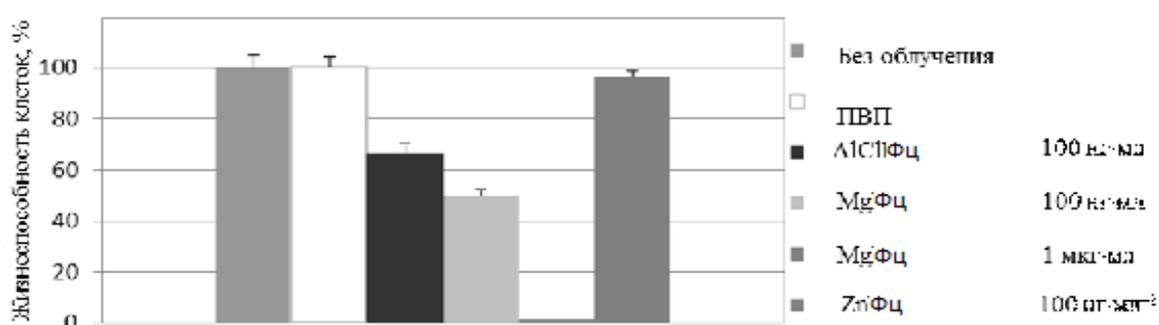


Рисунок 7.14. Цитотоксический эффект ФДВ на ММСК при использовании фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах с n-SiO₂ (а) и ПВП (б) (M + SD; $p < 0.01$, различия достоверны по сравнению с необлученными клетками, критерий Манна-Уитни).

При сравнении эффективности ФДВ с использованием различных модификаций АІСІФц было установлено, что использование супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизаторов (в частности, АІСІФц на $n\text{SiO}_2$) позволяет снизить используемые концентрации фталоцианинов и существенно увеличить эффективность воздействия. Так, оптимальная для проведения ФДВ концентрация составляет 10 мкг/мл для Фотосенса® [286] и 100 нг/мл для комплекса АІСІФц с $n\text{SiO}_2$. Облучение светом мощностью 10 Дж/см² клеток после 24-часовой инкубации с Фотосенсом® в концентрации 100 нг/мл не оказывает влияния на жизнеспособность ММСК, в то время как использование аналогичной концентрации комплекса АІСІФц с $n\text{SiO}_2$ позволяет элиминировать до 95% клеток (рисунок 7.14).

При применении фотодинамического подхода *in vivo* важно, каким способом будут гибнуть клетки [299], поскольку массовая некротическая гибель, в отличие от апоптоза, обычно сопровождается развитием воспалительной реакции. В настоящей работе было показано, что облучение ММСК, накопивших конъюгаты АІСІФц с $n\text{SiO}_2$, дозой 10 Дж/см² приводит к клеточной гибели путем апоптоза, при этом субстратная активность каспазы 3 детектируется в 95±3% клеток. Ранее мы показали, что облучение клеток, накопивших фотосенсибилизатор Фотосенс®, низкими и средними дозами (1-5 Дж/см²) индуцирует преимущественно апоптотическую гибель клеток, а высокоинтенсивное ФДВ (10 Дж/см² и выше) приводит к гибели МСК путем некроза [286]. Кроме того, ранее на клетках меланомы человека было продемонстрировано, что дозы облучения, цитотоксичность которых менее 70%, индуцируют преимущественно апоптотическую гибель клеток, в то время как воздействие высоких доз, цитотоксичность которых превышает 90%, приводит к массовому некрозу [300]. Однако данные, полученные в настоящей работе, указывают на то, что использование супрамолекулярных комплексов фталоцианинов позволяет направить клеточную гибель по апоптотическому пути даже в случае ФДВ высокой интенсивности.

Таким образом, получены водорастворимые супрамолекулярные комплексы фталоцианинов магния, алюминия и цинка на основе наноразмерного кремнезема и поли-*N*-винилпирролидона. Установлена фотохимическая активность комплексов в

генерации синглетного кислорода. Определены нетоксичные концентрации супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизаторов *in vitro*. Проведена сравнительная характеристика эффективности их фотодинамического воздействия с использованием клеточной модели на основе мезенхимных стромальных клеток. Показано, что наибольшей тропностью к клеткам обладает комплекс фталоцианина алюминия с наноразмерным кремнеземом. Облучение клеток, накопивших фталоцианины, приводило к генерации активных форм кислорода и последующей клеточной гибели путем апоптоза. Использование фталоцианинов в составе супрамолекулярных комплексов позволило существенно снизить эффективную концентрацию (дозу) фотосенсибилизатора и повысить цитотоксический эффект фотодинамического воздействия.

Из полученных супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизаторов АІСІФц, 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 солюбилизатора.
2. Агрегация тетрапирролов определяет их фотофизические свойства, причем возможно получение разнообразных типов фотоактивных 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 фталоцианина алюминия на поверхности нанокремнезема, характеризующихся спектром поглощения в области 400-800 нм и временем жизни 360 мкс.
4. В многокомпонентных системах димерных фталоцианинов с детергентами, макромолекулами и наночастицами кремнезема обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые природой солюбилизатора.
5. В супрамолекулярных 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} -металлами 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukyanets, E.A. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs / E.A. Lukyanets, V.N. Nemykin // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2010. – V. 14. – P. 1-40.
2. Beletskaya, I.P. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins / I.P. Beletskaya, V.S. Tyurin, A.Yu. Tsivadze, R. Guillard, C. Stern // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – No. 5. – P. 1659-1713.
3. Березин, Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
4. Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Ленинград: Наука. 1967. – 616 с.
5. Furuta, H. “*N*-Fused Porphyrin”: A New Tetrapyrrolic Porphyrinoid with a Fused Tri-pentacyclic Ring / H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – No. 24. – P. 5748-5757.
6. Соловьев, К.Н. Внутримолекулярная миграция энергии в комплексах лантаноидов с порфиринами / К.Н. Соловьев, М.П. Цвирко, Т.Ф. Качура // *Оптика и спектроскопии*. – 1976. – Т. 40. – №4. – С. 684-694.
7. Grin, M.A. Bacteriochlorophyll *a* and its derivatives: chemistry and perspectives for cancer therapy / M.A. Grin, A.F. Mironov, A.A. Shtil // *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*. – 2008. – V. 8. – No. 6. – P. 683-697.
8. Mironov, A.F. Synthesis of chlorin and bacteriochlorin conjugates for photodynamic and boron neutron capture therapy / A.F. Mironov, M.A. Grin // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2008. – V. 12. – P. 1163-1172.
9. Ghogare, A.A. Synthesis of a poly(ethylene glycol) galloyl sensitizer tip for an “all-in-one” photodynamic device / A.A. Ghogare, A. Greer // *J. Biophotonics*. – 2016. – V. 9. – No. 11-12. – P. 1326-1336.
10. Kotsuba, V.E. Synthesis of a novel crown-fused tetraphenylporphyrin / V.E. Kotsuba, N.M. Kolyadina, A.T. Soldatenkov, V.N. Khrustalev // *Macroheterocycles*. – 2013. – V. 6. – No 1. – P. 74-76.
11. Kotsuba, V.E. Cu(II) crown-tetraphenylporphyrinate: molecular structure and evaluation of the formation of multinuclear complexes with *s*-metals / V.E. Kotsuba,

- N.N. Kolyadina, Ya.V. Zubavichus, P.V. Dorovatovskii, V.N. Khrustalev // *Macroheterocycles*. – 2016. – V. 9. – No. 3. – P. 234-237.
12. Михаленко, С.А. Фталоцианины и родственные соединения. IV Полихлорфталоцианины / С.А. Михаленко, Е.В. Коробкова, Е.А. Лукьянец // *Ж. общ. химии*. – 1970. – Т. 40. – №2. – С. 400-403.
13. Михаленко, С.А. Фталоцианины и родственные соединения. I. Синтез и свойства тетрафенилфталоцианинов / С.А. Михаленко, Е.А. Лукьянец // *Ж. общ. химии*. – 1969. – Т. 39. – №9. – С. 2129-2136.
14. Nemykin, V.N. Low symmetrical phthalocyanines having spectroscopic and electrochemical properties characteristic of unexpected accidental S-1 state degeneracy and non-planar distortions / V.N. Nemykin, N. Kobayashi, T. Nonomura, E.A. Luk'yanets // *Chem. Lett.* – 2000. – V. 29. – No. 2. – P. 184-185.
15. Kobayashi, N. Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines / N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E.A. Luk'yanets // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – No. 20. – P. 5123-5134.
16. Cook, M.J. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared / M.J. Cook, A.J. Dunn, S.D. Howe, A.J. Thomson // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* – 1988. – P. 2453-2458.
17. Khan, M.H.M. Synthesis, spectral, magnetic and antifungal studies on symmetrically substituted metal (II) octaiminophthalocyanine pigments / M.H.M. Khan, M.N.K. Harish, J. Keshavayya, K.R.V. Reddy // *Dyes and Pigments*. – V. 76. – No. 2. – P. 557-563.
18. Freyer, W. Influence of Lewis acids on the absorption behavior of substituted metallotetraazaporphines / W. Freyer, Q. Minh // *J. Prakt. Chem.* – 1987. – V. 329. – P. 365-373.
19. Nemykin, V.N. A tetraazaporphyrin with an intense, broad near-IR band / V.N. Nemykin, N. Kobayashi // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 165-166.
20. Freyer, W. One- and two-photon-induced photochemistry of modified palladium porphyrines involving molecular oxygen / W. Freyer, H. Stiel, M. Hild, K. Teuchner, D. Leupold // *Photochem. Photobiol.* – 1997. – V. 66. – No. 5. – P. 596-604.
21. Гальперн, М.Г. Синтез динитрилов гетероциклических *o*-дикарбоновых кислот / М.Г. Гальперн, Е.А. Лукьянец // *Ж. Всесоюзного хим. Общества им. Д.И. Менделеева*. – 1967. – Т. 12. – №4. – С. 474.

22. Мишина, О.А. Взаимосвязь самоорганизации, физико-химических свойств и биологической активности растворов *n*-аминобензойной кислоты низких концентраций / О.А. Мишина, Л.И. Муртазина, И.С. Рыжкина, А.И. Коновалов // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 3. – С. 590-596.
23. Стегленко, Д.В. Компьютерное моделирование самоассоциации α -токоферола Д.В. Стегленко, И.С. Рыжкина, А.И. Коновалов, А.Г. Стариков, В.И. Минкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – № 1. – С. 54-59.
24. Wurthner, F. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials / F. Wurthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Muller // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – No. 15. – P. 3376-3410.
25. Сычев, А.Я. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов / А.Я. Сычев, В.Г. Исак // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 12. – С. 1183-1209.
26. Zhao, L. J- and H-aggregates of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin and interconversion in PEG-b-P4VP micelles / L. Zhao, R. Ma, J. Li, Y. Li, Y. An, L. Shi // Biomacromolecules. – 2008. – V. 9. – No. 10. – P. 2601-2608.
27. Koti, A.S.R. Self-assembly of template-directed J-aggregates of porphyrin / A.S.R. Koti, N. Periasamy // Chemistry of materials. – 2003. – V. 15. – No. 2. – 369-371.
28. Barber, D.C. Atropisomer-specific formation of pre-micellar porphyrin J-aggregates in aqueous surfactant solutions / D.C. Barber, R.A. Freitag-Beeston, D.G. Whitten // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – No. 10. – 4074-4086.
29. Gogoleva, S.D. Surface-Enhanced Raman Spectra of Tetra(4-Sulfonatophenyl)Porphyrin on the Surface of Plasmonic Silver Films / S.D. Gogoleva, A.V. Lavysch, I.G. Motevich, V.F. Askirka, N.D. Strekal, V.B. Sheinin, O.I. Koifman, E.I. Zenkevich, S.A. Maskevich // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83. – № 2. – P. 159-164.
30. Hasobe, T. Ordered Assembly of Protonated Porphyrin Driven by Single-Wall Carbon Nanotubes. J- and H-Aggregates to Nanorods / T. Hasobe, S. Fukuzumi, P.V. Kamat // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – No. 34. – P. 11884-11885.
31. Шухто, О.В. Ассоциация амфифильных производных макрогетероциклов на основе хлорина e_6 и метилфеофорбида a / О.В. Шухто, Т.Н. Солодухин, О.М. Старцева, И.С. Худяева, Д.В. Белых, А.В. Кустов, Ю.В. Романенко, Д.Б. Березин //

Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2016. – № 1-4 (216). – С. 127-135.

32. Березин, Д.Б. Структура Н-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов с N,N-диметилформамидом / Д.Б. Березин, М.А. Крестьянинов // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55. – № 5. – С. 868-876.

33. Селектор, С.Л. Сопряженные соединения в супрамолекулярных информационных системах. Обзор / С.Л. Селектор, А.В. Шокуров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 115-150.

34. Nefedova, I.V. Synthesis and structure of homo- and heteronuclear rare earth element complexes with tetra-15-crown-5-phthalocyanine / I.V. Nefedova, Yu.G. Gorbunova, S.G. Sakharov, A.Yu. Tsivadze // Mend. Comm. – 2006. – V. 16. – P. 67-69.

35. Premkumar, J. Photoreduction of dioxygen to hydrogen peroxide at porphyrins and phthalocyanines adsorbed Nafion membrane / J. Premkumar, R. Ramaraj // J. Molecul. Catal. – 1999. – V. 142. – No. 2. – P. 153-162.

36. Говоров, А.Г. Каталитические свойства иммобилизованных на поливиниловом спирте природных порфиринов и их металлокомплексов в реакции разложения пероксида водорода / А.Г. Говоров, А.Б. Корженевский, О.И. Койфман, Т.Г. Шикова // Известия ВУЗов. Физическая химия. – 1995. – Т. 69. – №10. – С. 1776-1778.

37. Akçay, H.T. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of peripherally tetra-imidazole substituted metal free and metallophthalocyanines / H.T. Akçay, R. Bayrak, Ü. Demirbaş, A. Koca, H. Kantekin, I. Değirmencioğlu // Dyes and Pigments. – 2013. – V. 96. – No. 2. – P. 483-494.

38. Nunes, S.M.T. Photophysical studies of zinc phthalocyanine and chloroaluminumphthalocyanine incorporated into liposomes in the presence of additives / S.M.T. Nunes, F.S. Sguilla, A.C. Tedesco // Brazilian Journal of Medical and Biological Research. – 2004. – V. 37. – No 2. – P. 237-284.

39. Saka, E.T. Photophysical, photochemical and aggregation behavior of novel peripherally tetra-substituted phthalocyanine derivatives / E.T. Saka, C. Gol, M. Durmus, H. Kantekin, Z. Biyiklioglu // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2012. – V. 241. – P. 67-78.

40. Hämäläinen, S.K. Self-Assembly of Cobalt-Phthalocyanine Molecules on Epitaxial Graphene on Ir (111) / S.K. Hämäläinen, M. Stepanova, R. Drost, P. Liljeroth, J. Lahtinen, J. Sainio // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V. 116. – No 38. – P. 20433-20437.
41. Fox, J.M. Synthesis, Self-Assembly, and Nonlinear Optical Properties of Conjugated Helical Metal Phthalocyanine Derivatives / J.M. Fox, T.J. Katz, S. Van Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 3453-3459.
42. Günsel, A. Ag(I) and Pd(II) Sensing, H- or J-Aggregation and Redox Properties of Metal-Free, Manganese(III) and Gallium(III) Phthalocyanines / A. Günsel, A.T. Bilgiçli, M. Kandaz, E.B. Orman, A.R. Özkaya // *Dyes and Pigments.* – 2014. – V. 102. – P. 169-179.
43. Li, X. Influence of Surfactants on the Aggregation Behavior of Water-Soluble Dendritic Phthalocyanines / X. Li, X. He, A.C.H. Ng, C. Wu, D.K.P. Ng // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – No. 6. – P. 2119-2123.
44. Isago, H. The syntheses of amphiphilic antimony(V)-phthalocyanines and spectral investigation on their aggregation behaviors in aqueous and non-aqueous solutions / H. Isago, Y. Kagaya, Y. Oyama, H. Fujita, T. Sugimori // *Journal of Inorganic Biochemistry.* – 2012. – V. 111. – P. 91-98.
45. Isago, H. The synthesis and spectral investigation of a novel highly water-soluble, aggregation-free antimony(V)-phthalocyanine absorbing light in optical therapeutical window / H. Isago, H. Fujita, T. Sugimori // *Journal of Inorganic Biochemistry.* – 2012. – V. 117. – P. 111-117.
46. Günsel, A. Synthesis, H- or J-type aggregations, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of metal ion sensing lead(II) phthalocyanines / A. Günsel, M.N. Yaraşir, M. Kandaz, A. Koca // *Polyhedron.* – 2010. – V. 29. – No. 18. – P. 3394-3404.
47. Kandaz, M. Selective metal sensor phthalocyanines bearing non-peripheral functionalities: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and spectroelectrochemistry / M. Kandaz, M.N. Yarasir, A. Koca // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28. – No. 2. – P. 257-262.
48. Bayrak, R. Synthesis, characterization and electrical properties of peripherally tetra-aldazine substituted novel metal free phthalocyanine and its zinc(II) and nickel(II) complexes / R. Bayrak, F. Dumludağ, H.T. Akçay, İ. Değirmencioğlu // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2013. – V. 105. – P. 550-556.

49. Zhang, L. Substituent effects on the structure–property relationship of unsymmetrical methoxy and methoxycarbonyl phthalocyanines: DFT and TDDFT theoretical studies / L. Zhang, D. Qi, L. Zhao, Y. Bian, W. Li // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2012. – V. 35. – P. 57-65.
50. Grobosch, M. Electronic properties of transition metal phthalocyanines: The impact of the central metal atom (d5–d10) / M. Grobosch, C. Schmidt, R. Kraus, M. Knupfer // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11. – No. 9. – P. 1483-1488.
51. Kobayashi, N. Fluorescence Detected Induced Circular Dichroism Observed for Optically Active Binaphthyl-Linked Metal-Free and Zinc Phthalocyanines / N. Kobayashi // *Macroheterocycles*. – 2013. – V. 6. – No. 2. – P. 134-136.
52. Kaki, E. Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel metallophthalocyanines with fourcyclohexyl-phenoxyphthalonitrile groups / E. Kaki, A.R. Özkaya, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – V. 188. – P. 1033-1042.
53. Staicu, A. Photophysical study of Zn phthalocyanine in binary solvent mixtures / A. Staicu, A. Pascu, M. Boni, M.L. Pascu, M. Enescu // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – V. 1044. – P. 188-193.
54. Komissarov, A.N. Synthesis and Some Properties of Phosphonomethyl Substituted Phthalocyanines / A.N. Komissarov, D.A. Makarov, O.A. Yuzhakova, L.P. Savvina, N.A. Kuznetsova, O.L. Kaliya, E.A. Lukyanets, V.M. Negrimovsky // *Macroheterocycles*. – 2012. – V. 5. – No. 2. – P. 169-174.
55. Ağırtaş, M.S. New water soluble phenoxy phenyl diazenyl benzoic acid substituted phthalocyanine derivatives: Synthesis, antioxidant activities, atypical aggregation behavior and electronic properties / M.S. Ağırtaş, M. Çelebi, S. Gümüş, S. Özdemir, V. Okumuş // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V. 99. – No. 2. – P. 423-431.
56. Yanik, H. Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry / H. Yanik, D. Aydın, M. Durmuş, V. Ahsen // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2009. – V. 206. – No. 1. – P. 18-26.
57. Chauke, V. Photochemistry, photophysics and nonlinear optical parameters of phenoxy and tert-butylphenoxy substituted indium(III) phthalocyanines / V. Chauke, M.

- Durmus, T. Nyokong // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2007. – V. 192. – No. 2-3. – P. 179-187.
58. Chen, J. The effects of central metals and peripheral substituents on the photophysical properties and optical limiting performance of phthalocyanines with axial chloride ligand / J. Chen, Q. Gan, S. Li, F. Gong, Q. Wang, Z. Yang, S. Wang, H. Xu, J.S. Ma, G. Yang // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. V. 207. 1. P. 58-65.
59. Pashkovskaya, A.A. Role of electrostatics in the binding of charged metallophthalocyanines to neutral and charged phospholipid membranes / A.A. Pashkovskaya, V.E. Maizlish, G.P. Shaposhnikov, E.A. Kotova, Y.N. Antonenko // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2008. – 1778. – No. 2. – P. 541-548.
60. Correia, R.F. Aggregation and Disaggregation of Anionic Aluminium Phthalocyanines in Cationic Pre-Micelle and Micelle Media: a Fluorescence Study / R.F. Correia, S.M. Andrade, M.I. Viseu // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2012. – V. 235. – P. 21-28.
61. Zheng, B.-Yu. Photodynamic inactivation of *Candida albicans* sensitized by a series of novel axially di-substituted silicon (IV) phthalocyanines / B.-Yu. Zheng, T. Lin, H.-H. Yang, J.-D. Huang // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V. 96. – No. 2. – P. 547-553.
62. Fu, Y.-S. Reversible Chiral Switching of Bis(phthalocyaninato) Terbium(III) on a Metal Surface / Y.-S. Fu, J. Schwöbel, S.-W. Hla, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben, R. Wiesendanger // *NanoLett.* – 2012. – V. 12. – No. 8. – P. 3931-3935.
63. Shirk, J.S. Third-Order Optical Nonlinearities of Bis(phthalocyanines) / J.S. Shirk, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, M.E. Boyle // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – No. 14. – P. 5847-5852.
64. VanCott, T.C. Magnetic Circular Dichroism and Absorption Spectra of Lutetium Bis(phthalocyanine) Isolated in an Argon Matrix / T.C. VanCott, Z. Gasyna, P.N. Schatz, M.E. Boyle // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – No. 13. – P. 4820-4830.
65. Галанин, Н.Е. Синтез и спектральные свойства комплексов «сэндвичевого» типа мезо-тетраметилтетрабензопорфирин-фталоцианин с лютецием, эрбием, иттрием и лантаном / Н.Е. Галанин, Л.А. Якубов, Г.П. Шапошников // *Ж. орг. химии*. – 2008. – Т. 44. – №6. – С. 928-933.

66. Lapkina, L. Synthesis and characterization of sandwich-type gadolinium and ytterbium crown ether-substituted phthalocyanines / L. Lapkina, E. Niskanen, V. Larchenko, K. Popov, A. Tsivadze // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2000. – V. 4. – P. 588-590.
67. Selektor, S.L. The role of oxygen in electrochemical reduction of double-decker phthalocyaninates of lanthanides / S.L. Selektor, A.V. Shokurov, A.A. Revina, V.V. Arslanov, Yu.G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze // *Macroheterocycles*. – 2015. – V. 8. – No. 2. – P. 135-142.
68. Mele, G. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Suspension by Using Polycrystalline TiO₂ Impregnated with Lanthanide Double-Decker Phthalocyanine Complexes / G. Mele, E. Garcia-López, L. Palmisano, G. Dyrda, R. Słota // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – No. 17. – P. 6581-6588.
69. Martynov, A. Heterolepticphthalocyaninato-[tetra(15-crown-5)phthalocyaninato] lanthanides (III) double-deckers: Synthesis and cation-induced supramolecular dimerisation / A. Martynov, Y. Gorbunova // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – V. 360. – P. 122-130.
70. Ishikawa, N. Cation- and Solvent-Induced Formation of Supramolecular Structures Composed of Crown-Ether Substituted Double-Decker Phthalocyanine Radicals / N. Ishikawa, Y. Kaizu // *J. Phys. Chem.* – 2000. – V. 104. – No. 44. – P. 10009-10016.
71. Arici, M. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel lutetium(III) mono and bis-phthalocyanines / M. Arici, C. Bozoğlu, A. Erdoğan, A.L. Uğur, A. Koca // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 113. – P. 668-678.
72. Toupance, T. Poly(oxyethylene)-Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanines / T. Toupance, P. Bassoul, L. Mineau, J. Simon // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – No. 28. – P. 11704-11710.
73. Mukai, H. Discotic liquid crystals of transition metal complexes 41: influence of rare-earth metal ions on clearing points of sandwich-type bis [octakis (3,4-didodecyloxyphenoxy) phthalocyaninato] lanthanoid (III) complexes / H. Mukai, K. Hatsusaka, K. Ohta // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2009. – V. 13. – P. 927-932.
74. Smola, S. The First Example of Near-Infrared 4f Luminescence of Sandwich-Type Lanthanide Phthalocyaninates / S. Smola, O. Snurnikova, E. Fadeyev, A. Sinelshchikova,

- Y. Gorbunova, L. Lapkina, A. Tsivadze // *Macroheterocycles*. – 2012. – V. 5. – P. 343-349.
75. Zügler, R. Photophysical characterization of dysprosium, erbium and lutetium phthalocyanines tetrasubstituted with phenoxy groups at non-peripheral positions / R. Zügler, Ch. Litwinski, T. Nyokong // *Polyhedron*. – 2011. – V. 30. – P. 1612-1619.
76. Зимин, А.В. Фотолюминесценция нитрозамещенных фталоцианинов европия (III) / А.В. Зимин, Ю.А. Полевая, Т.А. Юре, С.М. Рамш, М.М. Мездрогина, Н.К. Полетаев // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – С. 1104-1108.
77. Белогорохов, И.А. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов, содержащих ионы эрбия / И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, А.С. Гаврилюк, М.А. Дронов, Л.Г. Томилова // *Материаловедение и технология. Полупроводники*. 2008. – Т. 3. – С. 23-33.
78. Mendonça, C.R. Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution / C.R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W.C. Moreira, O.N. Oliveira -Jr., S.C. Zilio // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 323. – No. 3. – P. 300-304.
79. Yoshino, K. Novel Electrical and Optical Properties of Discotic Liquid Crystals, Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Complexes / K. Yoshino, T. Sonoda, S. Lee, R. Hidayat, H. Nakayama, L. Tong, A. Fujii, M. Ozaki, K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta // *Proceedings of 13th International Conference on Dielectric Liquids*. – 1999. – P. 598-601.
80. Bo, S. Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes / S. Bo, D. Tang, X. Liu, Z. Zhen // *Dyes and Pigments*. – 2008. – V. 76. – No. 1. – P. 35-40.
81. Karpo, A.B. Influence of blue valence absorption band on nonlinear absorption in dysprosium bisphthalocyanine studied by open aperture z-scan / A.B. Karpo, A.V. Zasedatelev, V.E. Pushkarev, V.I. Krasovskii, L.G. Tomilova // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 585. – P. 153-156.
82. Suendo, V. *Ab initio* calculation of UV-Vis absorption spectra of a single molecule chlorophyll *a*: Comparison study between RHF/CIS, TDDFT, and semi-empirical methods / V. Suendo, S. Viridi // *ITB Journ. Sci.* – 2012. – V. 44. – No. 2. – 93-112.

83. Pale, V. Improving the Optical Properties of Chlorophyll Aggregates with Supramolecular Design / V. Pale // Thes. Master Sci. Abstract. – Aalto University, 2011. – P. 80.
84. Masen, D. Photo-Physical Properties, and Quenching of the Excited State of Chlorophyll A. / D. Masen // Thes. Master Sci. – Songkla Univers, 2010. – P. 135.
85. Fiedor, L. Phytol as one of the determinants of chlorophyll interactions in solution / L. Fiedor, M. Stasiek, B. Mysliwa-Kurdziel, K. Strzalka // Photosynthesis Research. – 2003. – V. 78. – P. 47-57.
86. Agostiano, A. Role of functional groups and surfactant charge in regulating chlorophyll aggregation in micellar solutions / A. Agostiano, L. Catucci, G. Colafemmina, H. Scheer // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 1446-1454.
87. Fiedor, L. Understanding Chlorophylls: Central Magnesium Ion and Phytol as Structural Determinants / L. Fiedor, A. Kania, B. Myśliwa-Kurdziel, L. Orzel, G. Stochel // Biochimica et Biophysica Acta. – 2008. – V. 1777. – P. 1491-1500.
88. Seely, G.R. Effect of solvent on the spectrum of chlorophyll / G.R. Seely, R.G. Jensen // Spectrochimica Acta. – 1965. – V. 21. – No. 10. – P. 1835-1845.
89. Renge, I. Specific and non-specific solvent effects on chlorophyll *a* visible spectral maxima / I. Renge, U. Mölder, I. Koppel // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1985. – V. 41. – No. 8. – P. 967-971.
90. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton // 4th upd. and enlarg. ed. – Wiley-VCH, 2011. – P. 711.
91. Zucchelli, G. The Calculated *In Vitro* and *In Vivo* Chlorophyll *a* Absorption Bandshape / G. Zucchelli, R.C. Jennings, F.M. Garlaschi, G. Cinque, R. Bassi, O. Cremonesi // Biophysical J. – 2002. – V. 82. – P. 378-390.
92. Fredj, A.B. Theoretical Study of Chlorophyll *a* Hydrates Formation in Aqueous Organic Solvents / A.B. Fredj, M.F. Ruiz-Lopez // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 681-687.
93. Renge, I. Specific solvation of chlorophyll *a*: solvent nucleophilicity, hydrogen bonding and steric effects on absorption spectra / I. Renge, R. Avarmaa // Photochemistry and Photobiology. – 1985. – V. 42. – P. 253-260.

94. Dudkowiak, A. Chlorophyll *a* aggregates stabilized by a synthesized peptide / A. Dudkowiak, T. Kusumi, C. Nakamura, J. Miyake // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – V. 129. – 1999. – P. 51-55.
95. Alia. Bacteriochlorophyll/imidazole and chlorophyll/imidazole complexes are negatively charged in an apolar environment / Alia, J. Matysik, C. Erkelens, F.B. Hulsbergen, P. Gast, J. Lugtenburg, H.J.M. de Groot // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 330. – P. 325-330.
96. Fredj, A.B. Six-coordination in Chlorophylls: The Fundamental Role of Dispersion Energy / A.B. Fredj, Z.B. Lakhdar, M.F. Ruiz-Lopez // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – V. 472. – P. 243-247.
97. Karki, K. Molecular Dynamics Simulation Study of Chlorophyll *a* in Different Organic Solvents / K. Karki, D. Roccatano // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – P. 1131-1140.
98. Agostiano, A. Chlorophyll *a* Behavior in Aqueous Solvents: Formation of Nanoscale Self-Assembled Complexes / A. Agostiano, P. Cosma, M. Trotta, L. Mons-Scolaro, N. Micali // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 12820-12829.
99. Vladkova, R. Chlorophyll *a* Self-assembly in Polar Solvent–Water Mixtures / R. Vladkova // *Photochemistry and Photobiology*. – 2000. – V. 71. – P. 71-83.
100. Mazurek, M. Aggregation of chlorophyll I: spectroscopic study of solvent effects / M. Mazurek, B.D. Nadolski, A.M. North, M.-Y. Park, R.A. Pethrick // *Journal of Photochemistry*. – 1982. – V. 19. – P.151-161.
101. Agostiano, A. Relevance of the chlorophyll phytyl chain on lamellar phase formation and organization / A. Agostiano, L. Catucci, G. Colafemmina, M. Dela Monica, H. Sheer // *Biophys. Chem.* – 2000. – V. 84. – P. 189-194.
102. Agostiano, A. Chlorophyll *a* self-organization in microheterogeneous surfactant systems / A. Agostiano, L. Catucci, G. Colafemmina, M.D. Monica // *Biophysical Chemistry*. – 1996. – V. 60. – P. 17-27.
103. Agostiano, A. Role of Functional Groups and Surfactant Charge in Regulating Chlorophyll Aggregation in Micellar Solutions / A. Agostiano, L. Catucci, G. Colafemmina, H. Scheer // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – No. 6. – P. 1446-1454.

104. Agostiano, A. Chlorophyll a dimer photoreactions in lecithin organogels / A. Agostiano, M.D. Monica, A. Mallardi // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 1992. – V. 13. – P. 241-251.
105. Chibisov, A.K. Effect of macromolecules and Triton X-100 on the triplet of aggregated chlorophyll in aqueous solution / A.K. Chibisov, T.D. Slavnova, H. Görner // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2003. – V. 72. – P. 11-16.
106. Головина, Г.В. Роль кислотности среды в комплексообразовании пиррофеофорбида а с альбумином и липопротеинами / Г.В. Головина, В.А. Ольшевская, В.Н. Калинин, А.А. Штиль, В.А. Кузьмин // *Биоорганическая химия*. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 718-720.
107. Gerola, A.P. Properties of Chlorophyll and Derivatives in Homogeneous and Microheterogeneous Systems / A.P. Gerola, T.M. Tsubone, A. Santana, H.P.M. de Oliveira, N. Hioka, W. Caetano // *J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 115. – P. 7364-7373.
108. Эйхгорн, Г. Неорганическая биохимия, Т.2. – М.: Мир, 1978. – 736 с.
109. Досон, Р., Эллиот, Д., Эллиот, У., Джонс, К. Справочник биохимика. Перевод с англ. – М.: Мир, 1991. – 544 с.
110. Zavyalov, S.A. Structure and properties of titanium-polymer thin film nanocomposites / S.A. Zavyalov, E.I. Grigoriev, A.S. Zavyalov, I.A. Misurkin, S.V. Titov, T.S. Zhuravleva, I.V. Klimenko, A.N. Pivkina, E.M. Kelder, J. Schoonman // *International Journal of Nanoscience*. – 2005. – V. 4. – № 1. – P. 149-161.
111. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: Издательство МГУ, 2009. – 824 с.
112. Жидомиров, Г.М., Лебедев, Я.С., Добряков, С.Н., Штейншнейдер, Н.Я., Чирков, А.К., Губанов, В.А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. – 215 с.
113. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y.,

Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A. Gaussian 03, Revision B.01. – Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 2003.

114. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery-Jr., // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – No. 11. – P. 1347-1363.

115. Сульимова, Н.Б. Исследование триплетных состояний фульвокислот в водных растворах методом лазерного фотолиза / Н.Б. Сульимова, П.П. Левин, О.Н. Чайковская, И.В. Соколова // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – №6. – С. 514-518.

116. Левин, П.П. Исследование кинетики гибели триплетных состояний и радикалов флавина в хрусталике глаза быка методом лазерного фотолиза / П.П. Левин, А.С. Татиколов, И.Г. Панова, Н.Б. Сульимова // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 3. – С. 244-247.

117. Сульимова, Н.Б. Исследование промежуточных продуктов фотолиза гербицидов на основе хлорфеноксисукусной кислоты, сенсibilизированного 4-карбоксибензофеноном в водных мицеллярных растворах методом лазерного фотолиза / Н.Б. Сульимова, П.П. Левин, О.Н. Чайковская // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 5. – С. 425-430.

118. Дегтярев, Е.Н. Обнаружение методом ЭПР продуктов акцепторного взаимодействия между ортофосфатом и фотоэжектированным электроном / Е.Н. Дегтярев, О.Н. Бржевская, О.С. Неделина // Докл. РАН. – 2006. – Т. 410. – №4. – С. 542-547.

119. Lagorio, M.G. Quantum yield of singlet molecular oxygen sensitization by copper(II) tetracarboxyphthalocyanine / M.G. Lagorio, L.T. Dicelio, E.A.S. Roman, S.E. Braslavsky, M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, E.A.S. Roman, S.E. Braslavsky // J. Photochem. Photobiol. B. – 1989. – V. 3. – P. 615-624.

120. Zhang, X.F. Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties / X.F. Zhang, Q. Xi, J. Zhao // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – No. 32. – P. 6726-6733.
121. Zuk, P.A. Multilineage cells from human adipose tissue: implications for cell-based therapies / P.A. Zuk, M. Zhu, H. Mizuno, J. Huang, J.W. Futrell, A.J. Katz, P. Benhaim, P. Lorenz, M.H. Hedrick // *Tissue Eng.* – 2001. – V. 7. – No. 2. – P. 211-228.
122. Буравкова, Л.Б. Характеристика мезенхимных стромальных клеток из липоаспирата человека, культивируемых при пониженном содержании кислорода / Л.Б. Буравкова, О.С. Гринаковская, Е.Р. Андреева, А.П. Жамбалова, М.П. Козионова // *Цитология.* 2009. – Т. 51. – №1. – С. 5-11.
123. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Н.С. Ениколопяна. – М.: Наука, 1987. – 384 с.
124. 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.
125. 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.
126. Schoonman, J. Nanostructured Materials in Solid State Ionics / J. Schoonman // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. – 135. – P. 5-19.
127. Завьялов, С.А. Особенности формирования гибридных нанокomпозитов металл-поли-*n*-ксилилен / С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, А.Н. Пивкина // *Ж. физ. химии.* – 2006. – Т. 80. – №3. – С. 560-563.
128. Завьялов, С.А. Структура и свойства гибридных тонкопленочных нанокomпозитов металлполипараксилилен / С.А. Завьялов, Й. Схоунман, А.Н. Пивкина, Р.В. Гайнутдинов // *Химическая физика.* – 2007. – Т. 26. – №4. – С. 81-87.
129. Завьялов, С.А. Структура тонкопленочных фотоэлектродных нанокomпозитов 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.

130. Верле, Д. Фотодинамическая терапия рака: второе и третье поколение фотофенсцибилизаторов / Д. Верле, А. Гирт, Т. Богдан-Рай // Известия АН. Серия химическая. – 1998. – № 5. – С. 836-845.
131. Darwent, J.R. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen / J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux // *Coord. Chem. Rev.* – 1982. – V. 44. – No. 1. – P. 83-126.
132. Kiwi, J. Visible Light Induced Cleavage of Water into Hydrogen and Oxygen in Colloidal and Microheterogeneous Systems / J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel // *Structure and Bonding.* – 1981. – V. 49. – P. 37-125.
133. Сараев, В.В., Шмидт, Ф.К. Электронный парамагнитный резонанс металлокомплексных катализаторов. – Иркутск: Издательство Иркутского университета, 1985. – 344 с.
134. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 737-740.
135. Лобанов, А.В. Агрегация и фотофизические свойства фталоцианинов в супрамолекулярных комплексах / А.В. Лобанов, Г.С. Дмитриева, Н.Б. Сульимова, П.П. Левин // *Хим. физика.* – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 15-20.
136. 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.
137. 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. Молокеедова // *Известия ЮЗГУ. Серия Техника и технологии.* – 2015. – №4 (17). – С. 73-77.
138. Миронов, А.Ф. Фотодинамическая терапия рака // *Успехи химии порфиринов.* Т. 1. – Санкт-Петербург: НИИ химии СПбГУ, 1997. – С. 357-373.
139. Chatterjee, S.R. Spectral investigations of the interaction of some porphyrins with bovine serum albumin / S.R. Chatterjee, T.S. Srivastava // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2000. – V. 4. – No. 2. – P. 147-157.
140. Сульимова, Н.Б. Исследование триплетных состояний фталоцианинов на поверхности нанокремнезема в водных растворах методом лазерного фотолиза /

Н.Б. Сульtimoва, П.П. Левин, А.В. Лобанов, А.М. Музафаров // *Химия высоких энергий*. – 2013. – Т. 47. – № 3. – С. 186-190.

141. Achord, J.M. Determination of dissolved oxygen in nonaqueous electrochemical solvents / J.M. Achord, C.L. Hussey // *Anal. Chem.* – 1980. – V. 52. – No. 3. – P. 601-602.

142. Das, P.K. Laser Flash Photolysis Study of the Reactions of Carbonyl Triplets with Phenols and Photochemistry of p-Hydroxypropiophenone / P.K. Das, M.V. Encinas, J.C. Scaiano // *J. American Chemical Society.* – 1981. – V. 103. – No. 14. – P. 4154-4161.

143. Scaiano, J.C. Intermolecular Photoreductions of Ketones / J.C. Scaiano // *Journal of Photochemistry.* – 1973. – V. 2. – P. 81-118.

144. Encinas, M.V. Reaction of Benzophenone Triplets with Allylic Hydrogens. A Laser Flash Photolysis Study / M.V. Encinas, J.C. Scaiano // *Journal of American Chemical Society.* – 1981. – V. 103. – No. 21 – P. 6393-6397.

145. Li, Y. Photophysics and Nonlinear Absorption of Peripheral-Substituted Zinc Phthalocyanines / Y. Li, T.M. Pritchett, J. Huang, M. Ke, P. Shao, W. Sun // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – No. 31. – P. 7200-7207.

146. 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. – № 3. – P. 279-283.

147. 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.

148. Пушкарев, В.Е. Методы синтеза комплексов редкоземельных элементов с лигандами тетрапиррольного типа / В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Ю.В. Томилов // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77. – №10. С. 938-972.

149. Jiang, J. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo-rare Earth complexes / J. Jiang, D.K.P. Ng // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V. 42. – No. 1. – P. 79-88.

150. Ng, D.K.P. Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes / D.K.P. Ng, J. Jiang // *Chem. Soc. Rev.* – 1997. – V. 26. – P. 433-442.

151. Martynov, A.G. Synthesis, spectral properties and supramolecular dimerisation of heteroleptic triple-decker phthalocyaninato complexes with one outer crown-substituted ligand / A.G. Martynov, O.V. Zubareva, Yu.G. Gorbunova, S.G. Sakharov, A.Yu. Tsivadze // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. – 362. – P. 11-18.
152. Vivas, M.G. Study of singlet excited state absorption spectrum of lutetium bisphthalocyanine using the femtosecond Z-scan technique / M.G. Vivas, E.G.R. Fernandes, M.L. Rodríguez-Méndez, C.R. Mendonca // *Chemical Physics Letters.* – 2012. – V. 531. – P. 173-176.
153. Томилова, Л.Г. Структура синих форм дифталоцианинов редкоземельных элементов / Л.Г. Томилова, К.М. Дюмаев, О.П. Ткаченко // *Известия Акад. Наук. Сер. Химическая.* – 1995. – №3. – С. 425-430.
154. 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. Haghi. – New Jersey: Apple Academic Press, 2016. – P. 55-65.
155. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr Sect. A.* – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
156. Lobanov, A.V. Photodestruction of chlorophyll in non-biological systems / A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, Yu.A. Vedeneeva, G.V. Golovina, G.G. Komissarov // *Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion.* Editors: Varfolomeev S., Krylova L. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. – P. 95-99.
157. 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. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012. – P. 305-311.

158. 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.
159. 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*. Под ред. Э.М. Галимова. Т. 2. – М.: УРСС, 2013. – С. 319-333.
160. Лобанов, А.В. Димерные и тримерные агрегаты хлорофилов: 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.
161. Лобанов, А.В. Пероксид водорода в искусственных фотосинтезирующих системах / А.В. Лобанов, Г.Г. Комиссаров // *Биофизика*. – 2014. – Т. 59. – № 2. – С. 215-230.
162. Zevenhuijzen, D. Absorption and magnetic circular dichroism of chlorophyll *a* and *b* dimers / D. Zevenhuijzen, P.J. Zandstra // *Biophysical Chemistry*. – 1984. – V. 19. – No. 2. – P. 121-129.
163. Рубин, А.Б. Биофизика. – М.: Книжный дом «Университет», 2000. – 467 с.
164. Конев, С.В., Волоотовский, И.Д. Введение в молекулярную фотобиологию. – Минск: Наука и техника, 1971. – 232 с.
165. Комиссаров, Г.Г. Химия и физика фотосинтеза. – М.: Знание, 1980. – 64 с.
166. Sherman, G. Effect of water on chlorophyll-quinone interactions in the solid state / G. Sherman, E. Fujimori // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – No. 12. – P. 4345-4346.
167. Iwaki, M. ΔG^0 Dependence of the Electron Transfer Rate in the Photosynthetic Reaction Center of Plant Photosystem I: Natural Optimization of Reaction between Chlorophyll *a* (A_0) and Quinone / M. Iwaki, S. Kumazaki, K. Yoshihara, T. Erabi, S. Itoh // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – No. 25. – P. 10802-10809.
168. Sauer, K. The Dimerization of Chlorophyll *a*, Chlorophyll *b*, and Bacteriochlorophyll in Solution / K. Sauer, J.R. Lindsay Smith, A.J. Schultz // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – No. 12. – P. 2681-2688.
169. Столовицкий, Ю.М. Исследование энергетики ковалентно связанных молекулярных систем дейтеропорфирина IX с производными хинона / Ю.М. Столовицкий, Б.А. Киселев, Е.П. Супонева, В.З. Пащенко, В.Б. Тусов,

- С.С. Васильев, В.Н. Лузгина, Р.П. Евстигнеева // Биофизика. – 1995. – Т. 40. – №1. – С. 19-22.
170. 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.
171. Seely, G.R. The chlorophyll-sensitized reaction between benzoquinone and ethanol / G.R. Seely, A.M. Rutkoski, E.R. Shaw // Photochem. Photobiol. – 1983. – V. 37. – No. 2. – P. 215-220.
172. 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.
173. Б.Д. Березин, Д.Б. Березин Курс современной органической химии. Учеб. пособие для вузов. М.: Издательство Высш. шк., 1999. 768 с.
174. 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.
175. 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.
176. 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.
177. Gradova, M.A. Photophysical properties and aggregation behavior of transition metal tetraphenylporphyrin tetrasulfonate complexes in microheterogeneous media / A.V. Lobanov // Macroheterocycles. – 2013. – V. 6. – No. 4. – P. 340-344.
178. Long, C. Selection rules for the intermolecular enhancement of spin forbidden transitions in molecular oxygen / C. Long, D.R. Kearns // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59. – P. 5729-5736.

179. Ogilby, P.R. Solvent Effects on the Radiative Transitions of Singlet Oxygen / P.R. Ogilby // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – V. 32. – No. 6. – P. 512-519.
180. Schweitzer, C. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – No. 5. – P. 1685-1758.
181. Красновский, А.А., мл. Первичные механизмы фотоактивации молекулярного кислорода. История развития и современное состояние исследований (обзор) / А.А. Красновский, мл. // *Биохимия.* – 2007. – Т. 72. – №10. – С. 1311-1329.
182. Krasnovsky, A.A., Jr. Photoluminescence of singlet oxygen in pigment solutions / A.A. Krasnovsky, Jr. // *Photochem. Photobiol.* – 1979. – V. 29. – No. 1. – P. 29-36.
183. 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.
184. Dorough, G.D. Spectra of the Metallo-derivatives of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphine / G.D. Dorough, J.R. Miller, F.M. Huennekens // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. No. 9. P. 4315-4320.
185. Allison, J.B. Effect of Metal Atom Perturbations on the Luminescent Spectra of Porphyrins / J.B. Allison, R.S. Becker // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 32. – No. 5. – P. 1410-1417.
186. Oldfield, E. Solid-state oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of [$^{17}\text{O}_2$] picket fence porphyrin, myoglobin, and hemoglobin / E. Oldfield, H.C. Lee, C. Coretsopoulos, F. Adebodun, K.D. Park, S. Yang, J. Chung, B. Phillips // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – No. 23. – P. 8680-8685.
187. Anderson, D.L. Reversible reaction of simple ferrous porphyrins with molecular oxygen at low temperatures / D.L. Anderson, C.J. Weschler, F. Basolo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96. – No. 17. – P. 5599-5600.
188. Vojtechovsky, J. Crystal structures of myoglobin-ligand complexes at near-atomic resolution / J. Vojtechovsky, K. Chu, J. Berendzen, R.M. Sweet, I. Schlichting // *Biophys. J.* – 1999. – V. 77. – No. 4. – P. 2153-2174.
189. Roothaan, C.C.J. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems / C.C.J. Roothaan // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – V. 32. – No. 2. – P. 179-185.

190. Plakhutin, B.N. Koopmans' theorem in the ROHF method: Canonical form for the Hartree-Fock Hamiltonian / B.N. Plakhutin, E.V. Gorelik, N.N. Breslavskaya // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – No. 20. – P. 204110-1–204110-10.
191. Plakhutin, B.N. Koopmans' theorem in the restricted open-shell Hartree-Fock method. 1. A variational approach. / B.N. Plakhutin, E.R. Davidson // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – No. 45. – P. 12386-12395.
192. B.O. Roos, *The Complete Active Space Self Consistent Field Method and Its Applications in Electronic Structure Calculations* // in *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, Ed. K.P. Lawley, Wiley, Chichester, England, 1987, V. 69, 399-446.
193. Gouterman, M. Spectra of porphyrins / M. Gouterman // *J. Mol. Spectrosc.* – 1961. – V. 6. – P. 138-163.
194. 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.
195. Edwards, W.D. On the low-lying states and electronic spectroscopy of iron(II) porphine / W.D. Edwards, B. Weiner, M.C. Zerner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – No. 9. – P. 2196-2204.
196. Давыдов, К.С. Генерация синглетного кислорода гемоглобином и эффекты спин-поляризации в модельных ферментативных центрах кобоглобина / К.С. Давыдов, Г.И. Кобзев, Б.Ф. Минаев, А.В. Шевченко, Д.Г. Урваев, Ю.В. Заика // *Вісник Черкаського університету. Серія Хімічні науки : зб. наук. статей.* – 2010. – Т. 174. – С. 14-20.
197. Давыдов, К.С. Исследование устойчивости и эффектов спин-делокализации в модельном комплексе ${}^6(\text{O}_2\text{-Co-порфирин-гистидин})$ / К.С. Давыдов, Г.И. Кобзев // *Вестн. Оренб. гос. унив.* – 2006. – No. 5. – С. 28-31.
198. Minaev, B.F. The influence of intermolecular interaction on the forbidden near-IR transitions in molecular oxygen / B.F. Minaev, S. Lunell, G.I. Kobzev // *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM).* – 1993. – V. 103. – No. 1-2. – P. 1-9.
199. Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases / B. Minaev, G.I. Kobzev // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2003. – V. 59, No. 14. – P. 3387-3410.

200. Кобзев, Г.И. Нелинейный эффект молекул среды на сенсбилизацию люминесценции кислорода / Г.И. Кобзев, Б.Ф. Минаев // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. – С. 166–171.
201. Кобзев, Г.И. Природа связывания и активация молекулярного кислорода в комплексе Mn-O₂ / Г.И. Кобзев, Д. Г. Урваев // Журн. структурной химии. – 2006. – Т. 47. – №4. – С. 628-635.
202. Кобзев, Г.И. Электронные и спиновые свойства возбужденных интермедиатов Se-O₂ / Г.И. Кобзев, Д.Г. Урваев // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – №7. – 1324-1332.
203. Минаев, Б.Ф. Влияние спин-орбитального взаимодействия на интенсивность магнитных дипольных переходов в молекуле кислорода / Б.Ф. Минаев // Известия высших учебных заведений СССР. Физика. – 1978. – Т. 21. – №9. – С. 115-121.
204. Minaev, B. Oxygen absorption below and near the Herzberg 1 continuum. *Ab initio* calculation of the transitions probability from metastable states / B. Minaev // Chemical Physics. – 2000. – V. 252, No. 1-2. – P. 25-46.
205. Егоров, С.Ю. Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода пигментами-предшественниками хлорофилла / С.Ю. Егоров, А.А. Красновский, мл., И.А. Сафронова, М.И. Быстрова, А.А. Красновский // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 299. – №5. – 1266-1270.
206. Егоров, С.Ю. Фотосенсибилизированное образование и тушение синглетного молекулярного кислорода мономерными и агрегированными молекулами пигментов фотосинтезирующих бактерий / С.Ю. Егоров, А.А. Красновский, мл., И.В. Вычегжанина, Н.Н. Дроздова, А.А. Красновский // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 310. – № 2. – С. 471-474.
207. Krasnovsky, A.A., Jr. Delayed fluorescence and phosphorescence of plant pigments / A.A. Krasnovsky, Jr. // Photochem. Photobiol. – 1982. – V. 36. – No. 6. – P. 733-741.
208. Шувалов, В.А. Преобразование солнечной энергии в первичном акте разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза. – М.: Наука, 2000. – 50 с.
209. 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.

210. Кирюхин, Ю.И. Особенности фотоокисления антрацена, сенсibilизированного порфиринами марганца / Ю.И. Кирюхин, А.Б. Соловьева, Е.А. Лукашова, М.Л. Королькова, Н.В. Белкина, Г.В. Пономарев, В.В. Боровков // Ж. физ. химии. – 1995. – Т. 69. – №5. – С. 910-913.
211. Лобанов, А.В. Генерация активных форм кислорода при фотосенсibilизации 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.
212. Krasnovsky, A.A., Jr. Quantum yield of photosensitized luminescence and radiative lifetime of singlet ($^1\Delta_g$) molecular oxygen in solutions / A.A. Krasnovsky, Jr. // Chem. Phys. Letters. – 1981. – V. 81. – No. 3. – P. 443-445.
213. Kalyanasundarm, K. Photophysical and redox properties of water-soluble porphyrins in aqueous media / K. Kalyanasundarm, M. Newmann-Spalart // J. Chem. Phys. – 1982. – V. 86. – No. 26. – P. 5163-5169.
214. Джагаров, Б.М. Тушение молекулярным кислородом триплетного состояния порфиринов и металлопорфиринов / Б.М. Джагаров, К.И. Салохиддинов // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51. – №5. – С. 841-847.
215. Джагаров, Б.М., Гуринович, Г.П. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. – Ленинград: Наука, 1982. – 260 с.
216. Merkel, P.V. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. Experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer / P.V. Merkel, D.R. Kearns // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – V. 94. – No. 21. – P. 1029-1053.
217. Neckers, D.C. Mechanistic Organic Chemistry. – N.Y.: Reinolds Publ. Corp., 1967. – P. 148.
218. Красновский, А.А., мл., Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода водорастворимыми порфиринами / А.А. Красновский, мл., С.Ю. Егоров, О.В. Назарова, Е.И. Ярцев, Г.В. Пономарев // Биофизика. – 1987. – Т. 32. – №6. – С. 982-993.
219. Пармон, В.Н. Проблема фотокаталитического разложения воды / В.Н. Пармон // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 2: Молекулярные системы для разложения воды. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 6-107.

220. Венедиктов, Е.А. Эффективность генерации люминесценции синглетного молекулярного кислорода порфиринами / Е.А. Венедиктов, А.А. Красновский, мл. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1982. – Т. 36. – № 1. – С. 152-154.
221. Reddi, E. Flash-photolysis studies of hemato-and corpo-porphyrins in homogeneous and microheterogeneous aqueous dispersions / E. Reddi, G. Jori, M.A.J. Rodgers, J.D. Spikes // Photochem. Photobiol. – 1983. – V. 38. – No. 6. – P. 639-645.
222. Lambert, C.R. The effects of porphyrin structure and aggregation state on photosensitized processes in aqueous and micellar media / C.R. Lambert, E. Reddi, J.D. Spikes, M.A.J. Rodgers, G. Jori // Photochem. Photobiol. – 1986. – V. 44. – P. 595-601.
223. Keene, J.P. Direct detection of singlet oxygen sensitized by haematoporphyrin and related compounds / J.P. Keene, D. Kessel, E.J. Land, R.W. Redmond, T.G. Truscott // Photochem. Photobiol. – 1986. – V. 43. – P. 117-120.
224. Krasnovsky, A.A., Jr. Singlet oxygen and primary mechanisms of photooxidative damage of chloroplasts. Studies based on detection of oxygen and pigment phosphorescence / A.A. Krasnovsky, Jr. // Proc. Roy. Soc., Edinburgh. – 1994. – V. 102B. – P. 219-235.
225. Лобанов, А.В. Взаимопревращение O_2 и H_2O_2 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.
226. Лобанов, А.В. Высокореакционные интермедиаты в фотохимии хлорофилла / А.В. Лобанов, Г.Г. Комиссаров // Биофизика. – 2013. – Т. 58. – №1. – С. 64-69.
227. Брусков, В.И. Образование активных форм кислорода в воде под действием тепла / В.И. Брусков, Ж.К. Масалимов, А.В. Черников // Докл. РАН. – 2002. – Т. 384. – №6. – С. 821-824.
228. Буторина, Д.Н. Исследование кинетических параметров синглетного молекулярного кислорода в водных растворах порфиринов. Влияние детергентов и тушителя – азида натрия / Д.Н. Буторина, А.А. Красновский, мл., А.В. Приезжев // Биофизика. – 2003. – Т. 48. №2. С. 201-209.
229. Пашковская, А.А. Взаимодействие тетразамещенного катионного фталоцианина алюминия с искусственными и природными мембранами / А.А. Пашковская, И.В.

Перевощикова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, Е.А. Котова, Ю.Н. Антоненко // Биохимия. – 2009. – Т. 74. – №9. – С. 1252-1259.

230. Макаров, Д.А. Влияние степени замещения поликатионных фталоцианинов цинка и алюминия на их физико-химические свойства и фотодинамическую активность / Д.А. Макаров, Н.А. Кузнецова, О.А. Южакова, Л.П. Саввина, О.Л. Каляя, Е.А. Лукьянец, В.М. Негримовский, М.Г. Страховская // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83. – №6. – С. 1183-1190.

231. Chauhan, V. Elucidating the factors that determine the open circuit voltage in discrete heterojunction organic photovoltaic cells / V. Chauhan, R. Hatton, P. Sullivan, T. Jones, S.W. Cho, L. Piper, A. De Massi, K. Smith // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – No. 6. – P. 1173-1178.

232. Rajagopal, G. Aluminium Phthalocyanine: An Active and Simple Catalyst for Cyanosilylation of Ketones G. Rajagopal, S.S. Kirn, J.M. Kwak. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – V. 27. – No. 11. – P. 1907-1909.

233. Сульман, Э.М. Каталитические свойства фталоцианинов металлов в реакциях с участием водорода / Э.М. Сульман, Б.В. Романовский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – №7. – С. 325-329.

234. 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.

235. Rytov, V.L. Mechanisms of front propagation of photochemical reactions in polymer containing media: 1. Frontal regimes of photochemical reactions in polymer matrices with bleaching of specimen behind the front / V.L. Rytov, V.B. Ivanov, V.V. Ivanov, V.M. Anisimov // Polymer. – 1996. – V. 37. – No. 25. – P. 5695-5698.

236. Иванов, В.В. Фронтальный режим фотохимической реакции в кинетически микронеоднородной среде / В.В. Иванов, Б.Л. Рытов, В.Б. Иванов // Хим. физика. – 2006. – Т. 25. – №2. – С. 46-49.

237. FitzGerald, S. Fluorescent phthalocyanine dimmers - a steady state and flash photolysis study / S. FitzGerald, C. Farren, C.F. Stanley, A. Beeby, M.R. Bryce // Photochem Photobiol. Sci. – 2002. – V. 1. – No. 8. – 581-587.

238. Kameyama, K. Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers / K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, Y. Kobuke // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – No. 30. – P. 4763-4766.
239. Шляпинтох, В.Я. Тушение синглетного кислорода / В.Я. Шляпинтох, В.Б. Иванов // *Успехи химии.* – 1976. – Т. 45. – №2. – С. 202-223.
240. Иванов, В.Б. Выход синглетного кислорода при тушении триплетных состояний ароматических соединений молекулярным кислородом / В.Б. Иванов, Б.Г. Купрашвили, И.Л. Эдилашвили // *Химия высоких энергий.* – 1980. – Т. 14. – №3. – С. 280-282.
241. Комиссаров, Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход. – М.: Эдиториал УРСС, 2003. – 224 с.
242. 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.
243. 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.
244. Кирш, Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
245. 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.
246. 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.
247. Lobanov, A.V. Coordination and photocatalytic properties of metal porphyrins in hydrogen peroxide decomposition / A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, V.A. Platovskii, G.V. Sin'ko, G.G. Komissarov // *Macroheterocycles.* – 2011. – V. 4. – No. – 2. P. – 132-134.

248. 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. – New York: Nova Science Publishers, 2012. – P. 263-271.
249. 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.
250. Илатовский, В.А. Фотовольтаическая активность пленок экстракоординированных тетрапиррольных соединений / В.А. Илатовский, Г.П. Шапошников, И.Б. Дмитриев, В.М. Рудаков, Г.Г. Комиссаров // *Журн. физ. хим.* – 1999. – Т. 73. – №11. – С. 2058-2061.
251. Илатовский, В.А. Фотокаталитическая активность тонких пленок азамещенных тетрабензопорфиринов / В.А. Илатовский, Г.П. Шапошников, И.Б. Дмитриев, В.М. Рудаков, С.Л. Жильцов, Г.Г. Комиссаров // *Журн. физ. хим.* – 1999. – Т. 73. – №12. – С. 2240-2245.
252. Menon, I.A. Quantitation of hydrogen peroxide formed during UV-visible irradiation of protoporphyrin coproporphyrin and uroporphyrin / I.A. Menon, M.A.C. Becker, S.D. Persad, H.F. Haberman // *Clin. Chim. Acta*. 1989. V. 186. P. 375-381.
253. Iosif, A. Aggregation of Tetrakis(4-methylpyridyl)porphyrin and tetrakis(4-sulphonatophenyl)porphyrin in water / A. Iosif, U.-W. Grummt // *J. Prakt. Chem.* – 1997. – V. 339. – No. 1. – P. 420-425.
254. Komagoe, K. The Influence of Aggregation of Porphyrins on the Efficiency of Photogeneration of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution / K. Komagoe, K. Tamagake, T. Katsu // *Chem. Pharm. Bull.* – 2006. – V. 54. – No. 7. – P. 1004-1009.
255. 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. – №3-4. – P. 268-270.

256. Блинова, И.А. Синтез, димеризация и фосфоресцентные свойства новых водорастворимых порфиринов платины(II) и палладия(II) / И.А. Блинова, В.В. Васильев // Ж. неорг. хим. – 1998. – Т. 43. – №12. – С. 2005-2009.
257. Фирсова, Т.П. Синтез и исследования некоторых физико хим. свойств дигидрата пероксикарбоната лития / Т.П. Фирсова // Журн. неорг. химии. – 1977. – Т. 23. – №9. – С. 2633-2636.
258. Yahia, I.S. Optical spectroscopy studies of the interaction between thiophanate methyl and human serum albumin for biosensor applications / I.S. Yahia, A.A. Al-Khedhairi, J. Musarrat, F. Yakuphanoglu // Spectrochimica Acta A. – 2011. – V. 79. – No. 5. – P. 1285-1290.
259. Bai, R. Erbium bisphthalocyanine nanowires by electrophoretic deposition: Morphology control and optical properties / R. Bai, M. Shi, M. Ouyang, Y. Cheng, H. Zhou, L. Yang, M. Wang, H. Chen // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – No. 6. – P. 2099-2105.
260. Гендриксон, О.Д. Методы детекции и идентификации техногенных наночастиц / О.Д. Гендриксон, И.В. Сафенкова, А.В. Жердев, Б.Б. Дзантиев, В.О. Попов // Биофизика. – 2011. – Т. 56. – №6. – С. 965-994.
261. Batinic-Haberle, I. Tetrahydrobiopterin rapidly reduces the SOD mimic Mn(III) ortho-tetrakis(N-ethylpyridinium-2-yl)porphyrin / I. Batinic-Haberle, Z. Rajic, A. Tovmasyan, J.S. Reboucas, X. Ye, K.W. Leong, M.W. Dewhirst, Z. Vujaskovic, L. Benov, I. Spasojevic // Free Radical Biology and Medicine. – 2004. – V. 37. – No. 3. – P. 367-374.
262. Pasternack, R.F. Superoxide dismutase activities of an iron porphyrin and other iron complexes / R.F. Pasternack, B. Halliwell // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – No. 4. – P. 1026-1031.
263. Ilan, Y. Superoxide dismuting activity of iron porphyrin / Y. Ilan, J. Rabani, I. Fridovich, R.F. Pasternack // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1981. – V. 17. – P. 93-96.
264. Weinraub, D. Chemical properties of water-soluble porphyrins. 1. Equilibria between some ligands and iron(III) tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin / D. Weinraub, P. Peretz, M. Faraggi // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – P. 1839-1842.

265. Solomon, D. Chemical properties of water-soluble porphyrins. 2. The reaction of iron(III) tetrakis(4-*N*-methylpyridyl)porphyrin with superoxide radical dioxygen couple / D. Solomon, P. Peretz, M. Faraggi // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – P. 1842-1849.
266. Weinraub, D. Chemical properties of water-soluble porphyrins. 5. Reactions of some manganese (III) porphyrins with the superoxide and other reducing radicals / D. Weinraub, P. Levy, M. Faraggi // *Int. J. Radiat. Biol.* – 1986. – V. 50. – P. 649-658.
267. Weitner, T. Acid-base and electrochemical properties of manganese *meso*(*ortho*- and *meta*-ethylpyridyl)porphyrins: potentiometric, spectrophotometric and spectroelectrochemical study of protolytic and redox equilibria // T. Weitner, A. Budimir, I. Kos, I. Batinic-Haberle, M. Birus // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 11568-11576.
268. Grodkowski, J. Reduction of Cobalt and Iron Phthalocyanines and the Role of the Reduced Species in Catalyzed Photoreduction of CO₂ / J. Grodkowski, T. Dhanasekaran, P. Neta, P. Hambright, B.S. Brunschwig, K. Shinozaki, E. Fujita // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – No. 48. – P. 11332-11339.
269. Dolotova, O. Water-soluble manganese phthalocyanines / O. Dolotova, O. Yuzhakova, L. Solovyova, E. Shevchenko, V. Negrimovsky, E. Lukyanets, O. Kaliya // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2013. – V. 17. – No. 8-9. – P. 881-888.
270. 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.
271. 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.
272. Berezin, D.B. Synthesis and singlet oxygen generation study of 13(1)-*N*-piperazinyl chlorin *e*₆ 15(2),17(3)-dimethyl ester / D.B. Berezin, D.R. Karimov, E.A. Venediktov, A.V. Kustov, V.V. Makarov, Yu.V. Romanenko // *Macroheterocycles.* – 2015. – V. 8. – No. 4. – P. 384-388.

273. Li, W.-S. Dendrimer porphyrins and phthalocyanines / W.-S. Li, T. Aida // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – No. 11. – P. 6047-6076.
274. Castano, A.P. Mechanisms in photodynamic therapy: part one-photosensitizers, photochemistry and cellular localization / A.P. Castano, T.N. Demidova, M.R. Hamblin // *Photodiag. Photodynam. Ther.* – 2004. – V. 1. – No. 4. – P. 279-293.
275. Гельфонд, М.Л. Фотодинамическая терапия в онкологии / М.Л. Гельфонд // *Практическая онкология.* – 2007. – Т. 8. – №4. – P. 204-210.
276. Reddi, E. Liposome- or LDL-administered Zn(II)-phthalocyanine as a photodynamic agent for tumours. I. Pharmacokinetic properties and phototherapeutic efficiency / E. Reddi, C. Zhou, R. Biolo, E. Menegaldo, G. Jori // *Br. J. Cancer.* – 1990. – V. 61. – No. 3. – P. 407-411.
277. Van Nostrum, C.F. Polymeric micelles to deliver photosensitizers for photodynamic therapy / C.F. van Nostrum // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2004. – V. 56. – No. 1. – P. 9-16.
278. Roy, I. Ceramic-based nanoparticles entrapping water-insoluble photosensitizing anticancer drugs: a novel drug-carrier system for photodynamic therapy / I. Roy, T.Y. Ohulchanskyy, H.E. Pudavar, E.J. Bergey, A.R. Oseroff, J. Morgan, T.J. Dougherty, P.N. Prasad // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – No. 26. – P. 7860-7865.
279. Bailly, N. Poly(*N*-vinylpyrrolidone)-block-poly(vinyl acetate) as a drug delivery vehicle for hydrophobic drugs / N. Bailly, M. Thomas, B. Klumperman // *Biomacromolecules.* – 2012. – V. 13. – No. 12. – P. 4109-4117.
280. Piao, Y. Designed Fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications / Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – P. 3745-3758.
281. Tu, J. Multifunctional ZnPc-loaded mesoporous silica nanoparticles for enhancement of photodynamic therapy efficacy by endolysosomal escape / J. Tu, T. Wang, W. Shi, G. Wu, X. Tian, Y. Wang, D. Ge, L. Ren // *Biomaterials.* – 2012. – V. 33. – No. 31. – P. 7903-7914.
282. Couleaud, P. Silica-based nanoparticles for photodynamic therapy applications / P. Couleaud, V. Morosini, C. Frochot, S. Richeter, L. Raehm, J.O. Durand // *Nanoscale.* – 2010. – V. 2. – P. 1083-1095.
283. Liu, X. Poly(*N*-vinylpyrrolidone)-modified surfaces for biomedical applications / X. Liu, Y. Xu, Z. Wu, H. Chen // *Macromol. Biosci.* – 2013. – V. 13. – No. 2. – P. 147-154.

284. Stagg, J. Mesenchymal stem cells in cancer / J. Stagg // *Stem Cell Rev.* – 2008. – V. 4. – No. 2. – P. 119-124.
285. Mohseny, A.B. Concise review: mesenchymal tumors: when stem cells go mad / A.B. Mohseny, P.C. Hogendoorn // *Stem Cells.* – 2011. – V. 29. – No. 3. – P. 397-403.
286. Ударцева, О.О. Эффекты фотодинамического воздействия на мезенхимные стромальные клетки / О.О. Ударцева, Е.Р. Андреева, Л.Б. Буравкова // *Докл. РАН.* – 2013. – Т. 450. – №5. – С. 609-612.
287. Ott, L.S. A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most common polymeric stabilizer, poly(vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants / L.S. Ott, B.J. Hornstein, R.G. Finke // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – No. 22. – P. 9357-9367.
288. Меерович, Г.А. Повышение фотодинамической эффективности "Фотосенса™" при совместном введении с ПВП / Г.А. Меерович, С.Ш. Каршиева, И.Г. Меерович, М.С. Белов, А.В. Фабер, В.Б. Лощенов, Е.А. Лукьянец // *Российский биотерапевтический журнал.* – 2013. – Т. 3. – №12. – С. 45-51.
289. Zhang, Y. Mitochondrial Respiration Regulates Adipogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells / Y. Zhang, G. Marsboom, P.T. Toth, J. Rehman // *PLoS ONE.* – 2013. – V. 8. – No. 10. – P. e77077.
290. Ball, D.J. A comparative study of the cellular uptake and photodynamic efficacy of three novel zinc phthalocyanines of differing charge / D.J. Ball, S. Mayhew, S.R. Wood, J. Griffiths, D.I. Vernon, S.B. Brown // *Photochem. Photobiol.* – 1999. – V. 69. – P. 390-396.
291. Esenpinar, A.A. Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization, and aggregation effects on photophysical/photochemical properties / A.A. Esenpinar, M. Durmuş, M. Bulut // *Journal of Photochemistry Photobiology. A: Chemistry.* – 2010. – V. 213. – No. 2-3. – P. 171-179.
292. Yen, B.L. Mesenchymal stem cells and cancer: for better or for worse? / B.L. Yen, M.L. Yen // *J. Cancer Mol.* – 2008. – V. 4. – P. 5-9.
293. Cuiffo, B.G. Mesenchymal stem cells in tumor development: emerging roles and concepts / B.G. Cuiffo, A.E. Karnoub // *Cell Adh Migr.* – 2012. – V. 6. – No. 3. – P. 220-230.

294. Лисяный, Н.И. Мезенхимальные стволовые клетки и канцерогенез (обзор) / Н.И. Лисяный // Онкология: прил. к журн. "Эксперим. онкология". – 2013. – Т. 15. – №1. – С. 4-8.
295. Bonnett, R. Chemical aspects of photodynamic therapy. – Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. – 324 p.
296. 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.
297. Castano, A.P. Mechanisms in photodynamic therapy: part one - photosensitizers, photochemistry and cellular localization / A.P. Castano, T.N. Demidova, M.R. Hamblin // Photodiagnosis Photodynam. Ther. – 2004. – V. 1. – No. 4. – P. 279-293.
298. Fowler, G.J. Photobleaching of 1,3-diphenylisobenzofuran by novel phthalocyanine dye derivatives / G.J. Fowler, R. Devonshire // J. Photochem. Photobiol. B. – 1992. – V. 14. – No. 3. – P. 177-185.
299. Roodhart, J.M. Mesenchymal stem cells induce resistance to chemotherapy through the release of platinum-induced fatty acids / J.M. Roodhart, L.G. Daenen, E.C. Stigter, H.J. Prins, J. Gerrits, J.M. Houthuijzen, M.G. Gerritsen, H.S. Schipper, M.J. Backer, M. van Amersfoort, J.S. Vermaat, P. Moerer, K. Ishihara, E. Kalkhoven, J.H. Beijnen, P.W. Derksen, R.H. Medema, A.C. Martens, A.B. Brenkman, E.E. Voest // Cancer Cell. – 2011. – V. 20. – No. 3. – P. 370-383.
300. Nagata, S. Necrotic and apoptotic cell death of human malignant melanoma cells following photodynamic therapy using an amphiphilic photosensitizer, ATX-S10(Na) / S. Nagata, A. Obana, Y. Gohto, S. Nakajima // Lasers Surg. Med. – 2003. – V. 33. – No. 1. – P. 64-70.