

## УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –  
проректор по научной работе  
Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Российский университет  
дружбы народов»,  
доктор философских наук,  
профессор И.С. Кирабаев



«18» декабря 2017 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» на диссертацию Лобанова Антона Валерьевича «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Лобанова А.В. «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах» посвящена установлению фундаментальной связи между агрегационными и фотохимическими свойствами тетрапиррольных соединений в многокомпонентных системах, разработке новых супрамолекулярных комплексов тетрапирролов с заданными свойствами, а также определению возможных областей их практического использования.

#### **Актуальность темы исследования.**

Для практического использования тетрапирролов и создания материалов на их основе в большинстве случаев требуется солюбилизация их в водных средах. Наиболее распространенным способом достижения этой цели является создание различных супрамолекулярных комплексов тетрапирролов на основе полимерных макромолекул, мицелл, наночастиц. Эта тенденция характерна для современной методологии разработки материалов с требуемыми свойствами. В случае

тетрапирролов в зависимости от состава многокомпонентных систем эти соединения могут быть стабилизированы как в мономолекулярной форме, так и в виде молекулярных агрегатов различных типов. Молекулярная агрегация, с одной стороны, может происходить различными путями и приводить к самосборке самых разных структур, а, с другой, - образующиеся агрегаты могут обладать различающимися физико-химическими свойствами, многие из которых могут быть значимыми для практики. Особый интерес представляет оставшийся до настоящего времени открытым вопрос о фотохимической активности тетрапиррольных агрегатов и их супрамолекулярных комплексов.

До настоящего времени основное внимание уделялось разработке методов получения агрегатов тетрапирролов необходимой структуры, но не изучению их физико-химических свойств. Так, до начала настоящей работы не проводилось систематическое исследование фотоники агрегатов тетрапирролов, образующихся в составе многокомпонентных систем. В литературе практически не было сообщений о том, какое влияние молекулярная агрегация и координационные эффекты, проявляющиеся в многокомпонентных системах, могут оказывать на фотохимию тетрапирролов. В связи с этим очевидна необходимость установления взаимосвязи между агрегационным поведением и фотохимическими свойствами тетрапиррольных соединений в многокомпонентных системах.

Таким образом, выбранное диссертантом направление исследований – определение фотохимических свойств тетрапирролов в зависимости от агрегационных и координационных эффектов в многокомпонентных системах, развитие новых принципов управления фотохимическими характеристиками тетрапирролов и разработка новых подходов направленного конструирования фотохимически активных материалов – актуально, хорошо обосновано и представляет несомненный научный и практический интерес.

**Содержание диссертационной работы, ее завершенность.** Диссертация Лобанова А.В. включает введение, семь глав, основные результаты и выводы, библиографический список. Работа изложена на 256 страницах, содержит 145 рисунков и 31 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 300 наименований. Принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата нет.

Во введении автор обосновывает актуальность темы, конкретизирует цель и задачи исследования, показывает его научную новизну и практическую значимость, дает оценку личного вклада автора, формулирует положения, выносимые на защиту, приводит сведения об апробации работы на научных мероприятиях, числе публикаций по теме диссертации, структуре и объеме диссертации.

В **главе 1** обсуждается современное состояние исследований по теме диссертации. Приводится обзор литературы, включающий данные о спектрально-флуоресцентных и фотохимических свойствах тетрапиррольных соединений, прежде всего, фталоцианинов и хлоринов в разнообразных системах и растворителях. Литературные данные показывают, что в подавляющем большинстве случаев были получены супрамолекулярные системы, содержащие охарактеризованные мономолекулярные формы тетрапирролов, тогда как примеры получения и исследования физико-химии молекулярных агрегатов тетрапирролов чрезвычайно малочисленны.

Обзор работ в области изучения состояния молекул тетрапирролов и их фотохимических свойств в различных средах указывает на наличие данных о влиянии природы отдельных растворителей и водно-органических смесей на структуру, тип агрегации и число аксиальных лигандов, а также на существование корреляции между отдельными параметрами среды (полярность, поляризуемость и нуклеофильность растворителя) и спектральными свойствами тетрапирролов. Вместе с тем в литературе обнаруживается противоречивость и недостаток данных о механизмах межмолекулярного взаимодействия при молекулярной агрегации, специфической сольватации и экстраординации аксиальных лигандов, а также о принципах регуляции фотохимических свойств тетрапирролов за счет этих эффектов. Также отмечается недостаточность данных об изменении фотофизических свойств пигмента в рядах различных растворителей, способных выявить взаимосвязь между структурой молекул растворителя и механизмом сольватации.

**Глава 2** представляет собой экспериментальную часть диссертации. В этой главе перечислены использованные в экспериментах соединения ряда фталоцианинов, хлоринов и порфиринов, описаны примененные в работе методы, приборы и установки. Представлены методики приготовления образцов, данные по технике проведения спектральных экспериментов, фотохимических процессов и практических испытаний.

**Глава 3** посвящена эффектам агрегации, спектральным и фотохимическим свойствам фталоцианинов в многокомпонентных системах. Первопринципные квантово-химические расчеты позволили автору установить природу граничных молекулярных орбиталей фталоцианина и его металлокомплексов. Результаты расчетов показали, что граничные орбитали рассмотренных тетрапирролов локализованы исключительно на макроциклическом лиганде и не затрагивают центральный ион металла, что исключает обменное взаимодействие d-электронов металла с электронами лиганда и дезактивацию возбужденных состояний.

Определены фотохимические свойства фталоцианинов в новых многокомпонентных системах, - супрамолекулярных комплексах и пленочных нанокомпозитах. Установлено существование в ряде случаев агрегатов H- и J-типов. Получены параметры стабильности исследованных систем и определены их фотофизические свойства в зависимости от состава и типа агрегации фталоцианина. Так, в катионных и анионных мицеллах тетрапирролы находятся преимущественно в H-агрегированной форме, тогда как в незаряженных мицеллах и комплексах с полимерами направленным подбором состава могут быть стабилизированы как мономолекулярная форма фталоцианинов, так и их агрегаты. В многокомпонентных системах димерных фталоцианинов с макромолекулами и частицами нанокремнезема обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые природой солубилизатора.

Впервые показано, что на наночастицах кремнезема образуются J-агрегаты фталоцианината алюминия, поглощающие при 740 нм, флуоресцирующие в районе 750 нм и фотогенерирующие триплетные состояния с временем жизни 0.36 мс. Данный результат является первым примером получения биодоступного фотоактивного агрегата тетрапиррола.

В **главе 4** рассмотрены молекулярная агрегация порфиринов и, прежде всего, хлоринов в различных многокомпонентных системах, а также координационные и фотохимические свойства хлоринов, проявляющиеся в этих случаях.

Подробно изучено влияние широкого ряда растворителей и систем на спектральные свойства хлоринов. Выявлены случаи, в которых происходит агрегация хлоринов. Несомненно важным результатом является предложение с помощью квантово-химических расчетов возможных структур димеров и тримеров хлориновых макроциклов, а также проведенный сравнительный анализ и координационных свойств в отношении молекул воды и пероксида водорода.

В **главе 5** собраны и обсуждаются данные по образованию активных форм кислорода в условиях фотосенсибилизации и фотокатализа тетрапиррольными молекулами.

Для тетрапирролов в супрамолекулярных системах и комплексах с наночастицами автор показывает фотосенсибилизирующую активность в образовании активных форм кислорода радикального и анион-радикального типа и  $H_2O_2$  в водных растворах и суспензиях, насыщенных  $O_2$ . В случае наночастиц фталоцианинов и многокомпонентных систем со стабилизированными H-агрегатами не было зарегистрировано образование  $^1O_2$  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 автором 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 сильной координации  $H_2O_2$ .

В комплексах, содержащих магниевые комплексы хлорина и гистидин, впервые показан эффект координационного взаимодействия, приводящий к понижению энергии электронного перехода «первое триплетное состояние – основное состояние» до значений менее 1 эВ, что предотвращает генерацию синглетного кислорода.

**Глава 6** посвящена фотокаталитическим процессам распада пероксида водорода при действии молекулярных агрегатов тетрапирролов. Наибольшую фотокаталитическую активность в обратном процессе (по типу переноса электрона) имеют H-агрегаты тетрапирролов, что, как установлено автором, является следствием более эффективной координации  $H_2O_2$ . Заслуживает внимания обнаруженный аномальный эффект стабилизации хлорофилла в комплексах с поливинилпирролидоном и пероксидом водорода.

Автор показывает, что комплексы тетрапирролов с  $d^0$ - и  $d^{10}$ -элементами в адсорбированном в форме H-агрегатов состоянии являются эффективными фотокатализаторами распада пероксида водорода. Их фотокаталитическая активность находится в линейной корреляции с фотовольтаическим эффектом. Схожие закономерности выявлены и для каталитического распада пероксида водорода в присутствии гемина.

Заключительная **глава 7** диссертации представляет обоснование автором значимости молекулярной агрегации тетрапирролов в прикладном аспекте. Автором 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.

Автором продемонстрировано, что на основе супрамолекулярных комплексов двухпалубных фталоцианинов могут быть созданы сенсорные устройства для количественного определения биологических и нанообъектов. Активность полимерных комплексов агрегированных фталоцианинатов железа и

марганца в образовании АФК проявляется в их биоцидных свойствах. Наноразмерные супрамолекулярные комплексы фталоцианинов на основе поливинилпирролидона и нанокремнезема перспективны для разработки средств для диагностики и терапии патологий.

#### **Достоверность и новизна выводов и результатов исследования.**

1. Впервые показано, что в составе супрамолекулярных комплексов и пленок тетрапирролы в зависимости от структуры и состава могут быть стабилизированы не только в мономолекулярной форме, но и путем самосборки организовываться в молекулярные агрегаты, ряд которых обладает ценными фотохимическими свойствами.

2. В работе установлено, что тип молекулярной агрегации тетрапирролов определяет их фотохимические свойства. Таким образом, возможно получение разнообразных типов фотоактивных систем с принципиально разными свойствами. Впервые получены J-агрегаты фталоцианината алюминия на поверхности нанокремнезема, образующие при действии света триплетные возбужденные состояния.

3. Впервые продемонстрировано, что координационное взаимодействие магниевых комплексов хлоринов и гистидина приводит дезактивации триплет-триплетного канала образования синглетного кислорода.

4. Обнаружено, что комплексы тетрапирролов с  $d^0$ - и  $d^{10}$ -элементами в форме H-агрегатов являются эффективными фотокатализаторами распада пероксида водорода и что их фотокаталитическая активность находится в линейной корреляции с фотовольтаическим эффектом.

5. Агрегация тетрапирролов определяет их фотофизические свойства, причем возможно получение разнообразных типов систем с принципиально разными контролируемыми свойствами. Установленные отличия в фотохимических свойствах таких систем: высокий выход триплетных состояний, триплет-триплетный перенос энергии на кислород (генерация синглетного кислорода), флуоресценция для мономеров и J-агрегатов; активность в фотопереносе электрона на кислород (образование супероксиданион-радикала) или на биогенные молекулы-субстраты, триплет-триплетная аннигиляция; отсутствие флуоресценции для H-агрегатов. Показано влияние молекулярной агрегации тетрапирролов на их координационные свойства.

6. В работе впервые обоснованно предлагается использовать наноразмерные супрамолекулярные комплексы агрегатов тетрапирролов для разработки средств для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии патологий, бактерицидных средств, чувствительных элементов биосенсоров.

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием большого ряда высокоточных и информативных методов, применением современных приборов и компьютерных программ, существенным объемом данных и применением современных методик их анализа. Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертации обоснованы, логически следуют из полученных результатов и не противоречат основным положениям и достижениям физической химии тетрапиррольных соединений.

**Основные результаты работы изложены** в 41 работе в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе в 30 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы были представлены в более 100 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Таким образом, диссертационная работа отражена в публикациях и доступна научной общественности. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По тексту работы **имеются следующие замечания.**

Работа свободна от принципиальных недостатков. Тем не менее можно сделать некоторые замечания, которые носят рекомендательный характер в отношении дальнейших исследований.

Во первых, следует отметить, что полученные спектральными методами данные о формировании гибридных ионных ассоциатов порфирина-ПАВ требуют дальнейшего подтверждения, в частности, установления структуры полученных продуктов методом рентгеноструктурного анализа, а также определения стехиометрического соотношения порфирина-ПАВ. Кроме того, условия проведения описанных в работе экспериментов следовало бы более детально изложить в методическом разделе автореферата.

Во-вторых, в целях наглядности кинетические кривые процесса агрегации в различных системах желательнее было бы представить на одном графике. Целесообразно исследовать температурную зависимость скорости процесса самосборки J-агрегатов в различных средах и произвести расчет и сопоставление соответствующих термодинамических параметров.

В-третьих, в качестве замечаний можно привести чересчур сжатое изложение методической части, не дающее представления о чистоте используемых соединений и об условиях проведения описанных экспериментов, а также недостаточно четкое отображение экспериментальных кривых на некоторых графиках.

**В заключение** следует отметить, что полученные автором результаты и сделанные по работе выводы показывают, что проблемы и задачи исследования, сформулированные в начале проведенных научных изысканий, успешно и

полностью решены. Достоверность полученных результатов определяется высоким научным уровнем проведенных исследований, использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, таких как электронная абсорбционная спектроскопия, спектрофлуориметрия, наносекундный лазерный фотолиз, спектрометрия дихроизма, MALDI-масс-спектрометрия, динамическое рассеяние света, ЭПР-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, хроматография, методы химического и биохимического анализа, а также квантово-химических расчетов.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, ее научной значимости и практической ценности. Полученные результаты могут быть использованы в качестве справочного материала, в учебном процессе, при проведении научно-исследовательских работ, при создании новых фотокатализаторов, сенсорных устройств, средств диагностики и терапии, фотопреобразователей.

Диссертация А.В. Лобанова является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором систематических исследований разработано новое научное направление, основанное на регулировании типа молекулярной агрегации тетрапирролов и их координационных взаимодействий в многокомпонентных системах, позволившее решить проблему проявления определенного типа фотохимической активности металлокомплексов. Совокупность результатов, представленных в диссертации, можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в физической химии тетрапирролов и их металлокомплексов.

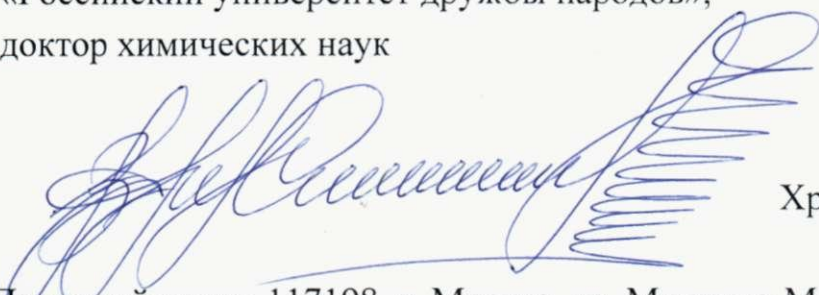
По актуальности решаемой проблемы, новизне, достоверности, научной и практической значимости результатов представленная диссертация «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и положениям паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Лобанов Антон Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Отзыв подготовлен заведующим кафедрой неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения



высшего образования «Российский университет дружбы народов», доктором химических наук Хрусталевым Виктором Николаевичем. Отзыв заслушан и одобрен на объединенном семинаре кафедры неорганической химии, кафедры физической и коллоидной химии и кафедры общей химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов», протокол №3 от 22 ноября 2017 года.

Заведующий кафедрой неорганической химии  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Российский университет дружбы народов»,  
доктор химических наук



Хрусталев Виктор Николаевич

Почтовый адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6  
Тел.: +7 (495) 434-53-00  
Адрес электронной почты: [vnkhustalev@sci.pfu.edu.ru](mailto:vnkhustalev@sci.pfu.edu.ru)  
РУДН

Подпись Хрусталев В.Н. удостоверяю  
Учёный секретарь  
Учёного совета РУДН

