

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

На правах рукописи

Градова Маргарита Алексеевна

**САМОСБОРКА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ
НА ОСНОВЕ ДИПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ МЕЗО-
АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Лобанов Антон Валерьевич

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений.....	5
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 Общие сведения о структуре и свойствах порфиринов	12
1.1.1 Взаимосвязь строения и фотофизических свойств различных форм порфиринов	12
1.1.2 Влияние протонирования макроцикла на фотофизические свойства порфиринов и их способность к агрегации.....	17
1.1.3 Структурная организация <i>J</i> -агрегатов порфиринов и природа сил, ответственных за стабилизацию данной структуры.....	20
1.1.4 Взаимосвязь структуры и хирооптических свойств агрегированных форм порфиринов.....	24
1.2 Условия и механизмы формирования <i>J</i>-агрегатов на основе мезо-арилзамещенных порфиринов в водных и водно-органических средах	28
1.2.1 Влияние параметров среды на процесс самосборки <i>J</i> -агрегатов.....	28
1.2.2 Роль анионов в процессе самосборки надмолекулярных агрегатов на основе мезо-арилзамещенных порфиринов.....	33
1.2.3 Кинетические закономерности и механизмы процесса самосборки <i>J</i> -агрегатов на основе водорастворимых порфиринов.....	39
1.3 Агрегационное поведение порфиринов в водных растворах ПАВ	42
1.3.1 Влияние присутствия детергентов на агрегационное состояние мезо-арилзамещенных порфиринов в различных средах.....	42
1.3.2 Взаимодействие порфиринов с мицеллярными растворами ПАВ.....	44
1.3.3 Особенности формирования ионных ассоциатов порфирин-ПАВ в предмицеллярных водных растворах детергентов.....	46
Глава 2. Материалы и методы исследования	49
2.1 Материалы и реактивы	49
2.1.1 Порфирины и металлопорфирины.....	49
2.1.2 Поверхностно-активные вещества.....	50

2.1.3 Неорганические вещества.....	51
2.2 Методики приготовления образцов.....	51
2.3 Методы исследования.....	51
2.3.1 Спектрофотометрия и флуориметрия.....	51
2.3.2 Динамическое рассеяние света.....	52
2.3.3 Спектроскопия кругового дихроизма.....	53
2.3.4 Оптическая и электронная микроскопия.....	53
2.3.5 Методы компьютерной обработки данных и визуализации.....	54
Глава 3. Агрегационное поведение $H_2TФП$ и ряда его производных в водных и водно-органических солевых растворах с $pH < 1$	55
3.1 Агрегационная неустойчивость дикатионной формы $H_4TФП^{2+}$ в водных средах: конкуренция процессов протонирования и агрегации.....	55
3.2 Закономерности формирования J -агрегатов на основе мезо-арилзамещенных порфиринов в солевых растворах с $pH < 1$	58
3.3 Влияние природы аниона на процесс агрегации $H_2TФП$ и $H_2TKФП^{4-}$ в водно-органических солевых растворах с $pH < 1$	62
Глава 4. Агрегационное поведение $H_2TФП$ и ряда его производных в водных растворах различных ПАВ.....	66
4.1 Протолитические равновесия мезо-арилзамещенных порфиринов в мицеллярных водных растворах различных ПАВ.....	66
4.2 Формирование J -агрегатов на основе $H_2TФП$ в предмицеллярных водных растворах ДСН при $pH < 1$	69
4.3 Формирование J -агрегатов на основе других мезо-арилзамещенных порфиринов и ПАВ в предмицеллярных водных растворах при $pH < 1$	74
Глава 5. Особенности агрегационного поведения водорастворимого $H_2ТСФП^{4-}$ в различных средах.....	79
5.1 Влияние параметров среды на кинетику самосборки J -агрегатов на основе $H_2ТСФП^{4-}$ в водных растворах с $pH < 1$	79
5.2 Мониторинг процесса самосборки J -агрегатов $H_2ТСФП^{4-}$ методом КД-спектроскопии.....	86

5.3 Формирование <i>J</i> -агрегатов ТСФП в водных растворах солей металлов с кислотным типом гидролиза.....	89
Выводы	96
Список литературы	98

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (аэрозоль ОТ)

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N,N-диметилформаид

ДРС – динамическое рассеяние света

ДСН – *n*-додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия)

КД – круговой дихроизм

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ПАВ – поверхностно-активное вещество (детергент)

ТХ-100 – полиоксиэтилен-9-(трет-октил)фенола (Тритон X-100)

ЦТАБ – бромид гексадецилтриметиламмония

ТФП – 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин

ТГФП – 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирин

ТКФП – 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)порфирин

ТПФП – 5,10,15,20-тетракис(4'-(6-пиридилгексаноил)оксифенил)порфирина

тетрабромид

ТСФП – 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)порфирин

MeТСФП – металлокомплекс 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)

порфирина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Процессы самосборки супрамолекулярных ассоциатов и надмолекулярных агрегатов с участием порфиринов в последнее время привлекают активное внимание в связи с перспективой их применения для получения новых типов функциональных материалов с ценными электронно-оптическими свойствами для целей нелинейной оптики, фотоники и молекулярной электроники. На сегодняшний день целый ряд синтетических производных порфина широко используется в качестве активных компонентов катализаторов, сенсоров, фотопреобразователей, а также в роли фотосенсибилизаторов для целей фотодинамической терапии и препаратов для флуоресцентной и магнитно-резонансной диагностики.

Среди синтетических производных порфина наиболее доступным и широко используемым классом являются *мезо*-арилзамещенные порфирины. Особенностью данного класса соединений является наличие ароматических заместителей в *мезо*-положениях тетрапиррольного кольца, вовлеченных в единую сопряженную π -электронную систему хромофора, что обеспечивает им ценные фотофизические свойства, а также дополнительную стабилизацию надмолекулярных структур на их основе за счет стэкинг-взаимодействий. При этом варьирование природы периферийных заместителей позволяет регулировать растворимость и гидрофильно-липофильный баланс тектонов, обеспечивая возможность реализации различных типов межмолекулярных взаимодействий в процессе самосборки. Указанные особенности делают производные тетрафенилпорфина наиболее подходящими объектами для исследования влияния структуры мономера на фотофизические параметры надмолекулярных ассоциатов на их основе.

Помимо структуры мономера, существенное влияние на процесс самосборки надмолекулярных ассоциатов на основе порфиринов оказывают также условия реакционной среды. Установление механизмов влияния параметров среды на процесс самосборки порфиринов открывает путь для

управляемого синтеза надмолекулярных ансамблей порфиринов с заданными свойствами. Кроме того, исследование агрегационного поведения порфиринов в водных средах позволит контролировать их агрегационное состояние при использовании в качестве фотосенсибилизаторов для генерации активных форм кислорода в биологических системах.

Металлокомплексы порфиринов выполняют ряд важных биологических функций, являясь кофакторами гемовых транспортных белков и ферментов, а их ассоциаты входят в состав светособирающего комплекса и реакционных центров фотосинтетического аппарата растений. В связи с этим исследование механизмов самосборки порфиринов в водных ультрамикрорегетерогенных системах является необходимым условием для успешного моделирования биологических процессов, протекающих с их участием, а также для создания на их основе перспективных биомиметических устройств.

Таким образом, поскольку фотофизические свойства, каталитическая и биологическая активность порфиринов определяются их агрегационным состоянием, установление взаимосвязи структуры молекул порфиринов и их способности к самоассоциации в различных средах приобретает особую актуальность.

Цель работы заключалась в сопоставлении агрегационного поведения различных *мезо*-арилзамещенных порфиринов в водных средах и подборе оптимальных условий получения на их основе надмолекулярных *J*-агрегатов.

Основные задачи работы:

- Разработать методику получения *J*-агрегатов на основе ряда гидрофобных и амфифильных производных тетрафенилпорфирина ($H_2TФП$) в водных и водно-органических системах
- Установить зависимость фотофизических свойств продуктов самосборки от кислотности среды, ионной силы раствора и солевого состава электролита
- Охарактеризовать влияние параметров среды (рН, ионная сила раствора и природа противоиона) на кинетику процесса самосборки *J*-агрегатов на основе водорастворимого тетрасульфобензилпорфирина ($H_2ТСФП^{4-}$)

- Сопоставить агрегационное поведение липофильных и амфифильных порфиринов в водных растворах различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в широком диапазоне концентраций последних
- Предложить механизмы межмолекулярных взаимодействий, лежащих в основе образования надмолекулярных агрегатов и ионных ассоциатов на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов в водных средах.

Научная новизна. В данной работе впервые описано формирование *J*-агрегатов на основе дипротонированных форм ряда *мезо*-арилзамещенных порфиринов в предмицеллярных водных растворах анионных ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 10^{-3} - 10^{-5}$ М) при $\text{pH} < 1$. Впервые полученные ионные ассоциаты порфирина-ПАВ состава $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ (ДСН⁻ – додецилсульфат натрия) были охарактеризованы методами оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Для анизотропных частиц $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ субмикронного и микронного размера впервые показано наличие сигналов в спектрах кругового дихроизма (КД) с преобладанием вклада дифференциального светорассеяния в результирующей сигнал. В работе также описаны условия получения *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{TФП}$ и ряда его производных в водных и водно-органических солевых растворах с $\text{pH} < 0.5$ и $I = 2$ М и впервые установлена роль анионов в процессе самосборки указанных агрегатов. Помимо этого, в данной работе впервые обнаружена зависимость скорости формирования *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{TСФП}^{4+}$ от природы аниона в среде солей металлов с кислотным типом гидролиза.

Практическая значимость. Полученные в данной работе результаты углубляют существующие представления о механизмах межмолекулярных взаимодействий, задействованных в процессе агрегации безметалльных порфиринов и, тем самым, способствуют разработке новых способов управления агрегационным состоянием данного класса хромофоров в водных средах. Полученные данные позволят разработать новые методы направленного синтеза супрамолекулярных систем на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов с ценными фотофизическими свойствами,

которые могут быть использованы при создании селективных химических сенсоров и перспективных материалов для нелинейной оптики, фотоники и молекулярной электроники

Положения, выносимые на защиту:

1. Агрегационное поведение $H_2TФП$ и ряда его производных в водных и водно-органических солевых растворах с $pH < 1$ и $I > 1$ М существенно зависит от природы аниона электролита, что подтверждает представление об участии ионных пар состава $H_4TФП^{2+} \cdot 2X^-$ (где X^- – анион кислотного остатка) в качестве тектонов самосборки J -агрегатов при данных условиях.
2. В водных растворах анионных ПАВ при $pH < 1$ в предмицеллярной области концентраций ($C_{ПАВ} = 10^{-3} - 10^{-5}$ М) происходит формирование J -агрегатов на основе дикатионных форм ряда мезо-арилзамещенных порфиринов за счет образования ионных ассоциатов с димерами / олигомерами ПАВ.
3. В отличие от J -агрегатов на основе $H_4ТСФП^{2-}$, обладающих истинной супрамолекулярной хиральностью, у гибридных ионных ассоциатов состава $nH_4TФП^{2+} \cdot mДСН^-$ вклад побочных компонентов (линейного дихроизма и дифференциального светорассеяния) в аддитивный сигнал КД является преобладающим.
4. Кинетика процесса самосборки J -агрегатов $H_2ТСФП^{4-}$ и динамика роста агрегированных частиц в кислой среде зависят от природы аниона в составе электролита. При этом мониторинг процесса агрегации $H_2ТСФП^{4-}$ методом динамического рассеяния света подтверждает данные о двухступенчатом механизме роста агрегированных частиц J -типа.
5. Соли металлов с кислотным типом гидролиза эффективно промотируют образование J -агрегатов $H_2ТСФП^{4-}$ в мягких условиях (pH 3–4, $I \sim 0.05$ М), причем эффективность процесса самосборки существенно зависит от природы аниона в составе соли.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были представлены на Международном симпозиуме «Современные тенденции

в металлоорганической химии и катализе» (Москва, 2013), IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2013), VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2013), III Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013), XXXI Научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2014), V Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2014), VIII Международной конференции «Кинетика и механизмы кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015» (Москва, 2015), XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015), VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2015) и X Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2015).

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке задач исследования, самостоятельно проводил анализ литературных данных, участвовал в подборе объектов и методов исследования, осуществлял все этапы пробоподготовки, проведения экспериментов и обработки полученных результатов. Измерения методом динамического рассеяния света (ДРС) производились автором при участии научного сотрудника лаборатории фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН Курьякова В.Н., а измерения на спектрометре кругового дихроизма осуществлялись при участии старшего научного сотрудника лаборатории биохимии хлоропластов ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН Шубина В.В.

Степень достоверности результатов. Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением широкого набора методов исследования, таких как оптическая и сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, флуориметрия, спектроскопия кругового дихроизма и динамическое рассеяние света.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе производится анализ и сопоставление литературных данных по электронному строению, фотофизическим свойствам и способам получения агрегатов различного типа на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов, рассматриваются механизмы процесса самосборки *J*-агрегатов на базе водорастворимых порфиринов, а также особенности агрегационного поведения ряда порфиринов в водных растворах ПАВ. По мере изложения и обсуждения материала намечаются основные задачи работы.

1.1 Общие сведения о структуре и свойствах порфиринов

1.1.1 Взаимосвязь строения и фотофизических свойств различных форм порфиринов

Основным структурным звеном молекул порфиринов, определяющим их фотофизические свойства и агрегационное поведение, является плоский 16-членный тетрапиррольный макроцикл, содержащий, как минимум, 20 π -электронов, объединенных в единую ароматическую систему [1]. При наличии *мезо*-арильных групп в качестве заместителей их ароматические системы также вовлекаются в единый контур сопряжения, способствуя делокализации заряда и усилению резонансного взаимодействия с соседними молекулами, что является одной из причин повышенной склонности порфиринов к самоассоциации [2].

В электронных спектрах поглощения порфиринов в нейтральной среде присутствует несколько полос. Наиболее интенсивная из них *B*-полоса (или полоса *Soret*) на границе УФ и видимой области спектра ($\epsilon \sim 10^5$) соответствует разрешенному $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ электронному переходу в двукратно вырожденное возбужденное состояние с наиболее высокой энергией. В видимой области спектра лежат еще четыре *Q*-полосы сравнительно меньшей интенсивности ($\epsilon \sim 10^4$), которые соответствуют квазизапрещенным $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ переходам с низкой вероятностью. Две из

них отвечают чисто электронным переходам (полосы I и III), а две другие являются их колебательными спутниками (рисунок 1) [1-4].

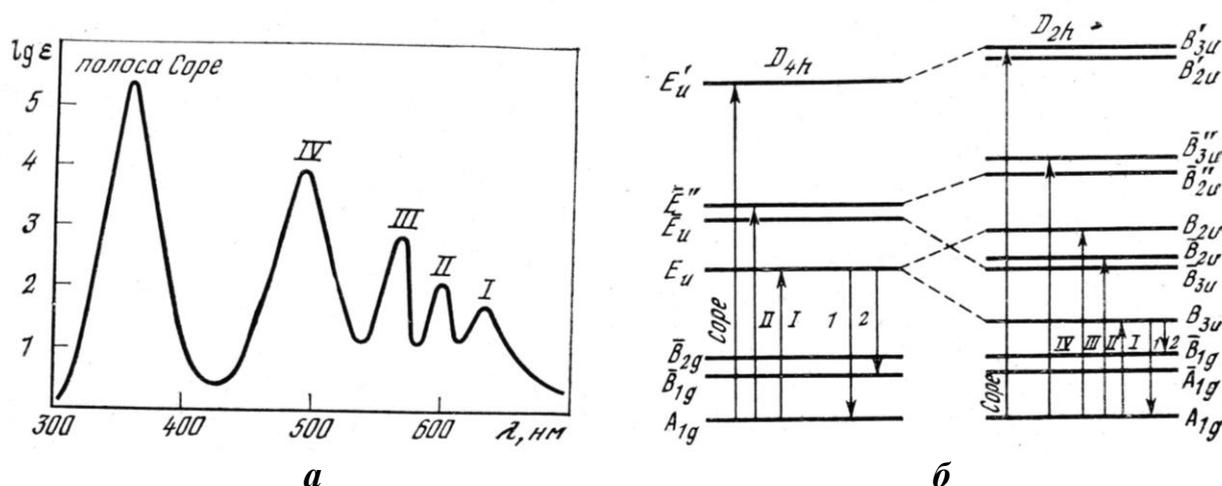


Рисунок 1. Характеристические полосы в электронном спектре поглощения порфиринов (а) и схема соответствующих им электронных переходов между энергетическими уровнями для различных типов симметрии хромофора (б) [4].

Положение и интенсивность полос в электронных спектрах поглощения порфиринов существенно изменяются в соответствии с изменением энергии основного и возбужденного состояния, зависящей от перераспределения электронной плотности в сопряженной системе под влиянием различных заместителей или факторов внешней среды, таких как сольватация, экстраординация, протонирование или агрегация [2,3]. В связи с этим спектральные методы являются наиболее информативными для исследования агрегационного поведения порфиринов и их аналогов.

Спектральные проявления агрегации порфиринов интерпретируются в рамках модели молекулярных экситонов в приближении точечных диполей¹ [5-10]. При сближении хромофоров на расстояние менее 10 Å резонансное взаимодействие их электрических дипольных моментов приводит к расщеплению энергии возбужденного состояния на два уровня, а взаимная ориентация векторов дипольных моментов определяет вероятность проявления соответствующих им электронных переходов в спектрах

¹ В настоящее время существует и альтернативная теория, объясняющая природу J-полосы переносом заряда вдоль полиметиновой цепи хромофоров [11].

поглощения. Так, в случае расположения хромофоров типа «плоскость к плоскости» правилами отбора по дипольному моменту разрешенным оказывается только переход в более высокоэнергетическое состояние, обуславливающий гипсохромное смещение максимума поглощения, в то время как в системах с расположением хромофоров типа «грань к грани» разрешенным становится переход в более низкое по энергии состояние, что приводит к батохромному смещению полосы поглощения (рисунок 2) [5,6]. Первый тип надмолекулярных ансамблей относится к *H*-агрегатам, обладающим стопчатой структурой, а второй тип принадлежит к *J*-агрегатам, характеризующимся высокой степенью упорядоченности в расположении отдельных мономеров в структуре лестничного типа, обеспечивающей высокую степень делокализации и когерентность распространения электронного возбуждения по системе сопряженных хромофоров. Это приводит к усилению нелинейных эффектов при светопоглощении за счет кооперативного взаимодействия мономеров, поэтому *J*-агрегаты порфиринов обладают рядом ценных нелинейно-оптических свойств [12,13] и являются основой для создания перспективных наноматериалов [14-18].

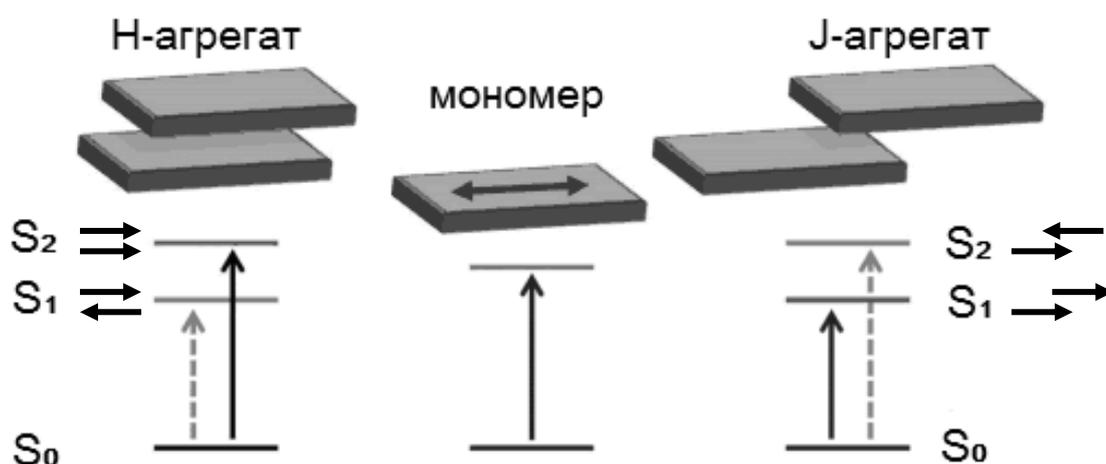


Рисунок 2. Схема расщепления энергетических уровней и электронных переходов между ними в димерах хромофоров различного строения [19].

В соответствии с классической экситонной моделью Я.И. Френкеля [20], экстраполированной А.С. Давыдовым на молекулярные кристаллы [21], энергия диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорциональна

третьей степени межхромофорного расстояния (R), прямо пропорциональна квадрату дипольного момента μ (и силе осциллятора) данного электронного перехода и обратно пропорциональна величине угла θ между направлением вектора дипольного момента отдельного хромофора и воображаемой линией, соединяющей центры соседних мономеров [5,6]. Поэтому, чем плотнее упаковка молекул порфиринов в структуре агрегата, тем выше энергия экситонного расщепления и тем сильнее выражено батохромное смещение полос поглощения J -агрегатов по отношению к мономеру [5,6,22].

$$V = -\frac{\mu^2}{R^3}(1 - 3\cos^2 \theta)$$

Помимо батохромного сдвига максимумов поглощения, формирование J -агрегатов обычно сопровождается уменьшением полуширины полосы Сорс за счет обменного сужения. Степень сужения J -полосы свидетельствует о повышении степени когерентности возбужденного состояния, а отношение величин полуширины B -полосы для мономерной и агрегированной форм порфирина пропорционально величине N_c – числу хромофоров, участвующих в делокализации электронного возбуждения [7,8,23].

$$\frac{\Delta \nu_{1/2}^{agr}}{\Delta \nu_{1/2}^{mon}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}}$$

Для характеристики степени делокализации электронного возбуждения (степени когерентности агрегатов) также используется величина L/N_c , где L – длина когерентности в нм, определяемая как $N_c = (N + 1)r_{mon}$ (r – радиус мономера, близкий к 1 нм) [24]. В идеальном случае данная величина близка к 1, однако в реальных системах присутствие структурных неоднородностей, нарушение трансляционной симметрии в упаковке мономеров [22], а также полиморфизм микрочастиц [25-27] приводят к уширению экситонной полосы [8,23]. В связи с этим точную оценку величины N_c из спектральных данных получить затруднительно [24]. Кроме того, величина N_c , часто называемая спектральным числом агрегации и по различным оценкам не превышающая 20 [23,28-33], существенно отличается от реального числа мономеров в

составе агрегированных частиц в растворе. Последнее, по данным светорассеяния, составляет порядка $10^4 - 10^5$ молекул [30,34,35]. Это позволяет предположить, что *J*-агрегаты порфиринов имеют иерархическую структуру [36-38], причем первичные олигомеры с высокой степенью когерентности образуют вторичные ассоциаты, размеры и морфология которых зависят от условий получения [24,29,30,39]. Данный вывод хорошо согласуется с представлениями о двухступенчатом механизме процесса агрегации [24], более подробно рассмотренном в разделе 1.2.3 данной Главы.

Помимо полидисперсности и структурной неоднородности *J*-агрегатов, уширение экситонной полосы может быть вызвано значительным вкладом светорассеяния в регистрируемый спектр поглощения, представляющий собой в действительности спектр экстинкции [30,40]. Вклад данного компонента в полуширину максимума поглощения оказывается наиболее значительным (вплоть до 50%) именно в области полос поглощения *J*-агрегатов, что связано с явлением резонансного усиления светорассеяния в супрамолекулярных ансамблях π -сопряженных хромофоров [41,42]. Интенсивность резонансного светорассеяния пропорциональна степени когерентности надмолекулярных агрегатов, поэтому для корректного расчета N_c по спектральным данным необходимо производить коррекцию спектров экстинкции с учетом вклада светорассеяния [41]. Однако, в подавляющем большинстве работ спектры поглощения и флуоресценции агрегированных форм различных порфиринов приводятся в исходном виде без коррекции на светорассеяние, а расчет основных спектральных параметров из них при необходимости производится после разложения комбинированных спектров на гауссовы составляющие.

Для мономерной формы *мезо*-арилзамещенных порфиринов характерно наличие интенсивной флуоресценции в красной области спектра, однако при агрегации происходит ее эффективное самотушение. *J*-агрегаты порфиринов, как правило, обладают низким квантовым выходом флуоресценции и малым временем жизни возбужденных состояний вследствие эффективной

безызлучательной дезактивации (в основном посредством внутренней конверсии) в пределах надмолекулярного ансамбля [43,44]. Так, для ТСФП квантовый выход флуоресценции составляет 10^{-3} [45], а время жизни их S_1 -состояния измеряется десятками пикосекунд.

В отличие от мономеров и *H*-агрегатов, *J*-агрегаты порфиринов обнаруживают выраженную анизотропию поглощения и флуоресценции [10,46], резонансное усиление комбинационного рассеяния [47,48], интенсивный электрооптический отклик [29,49], а также, в ряде случаев, экситонное расщепление в спектрах кругового дихроизма в области полос поглощения агрегированной формы хромофора [23]. Природа данного явления более подробно рассматривается в разделе 1.1.4 настоящей Главы.

1.1.2 Влияние протонирования макроцикла на фотофизические свойства порфиринов и их способность к агрегации

Порфирины являются амфотерными соединениями [2,50] и наличие в составе макроцикла двух пирролениновых атомов азота обуславливает их основные свойства, обеспечивая возможность образования протонированных форм в кислой среде. Для большинства производных $H_2TФП$ константы протонирования по первой и второй ступени имеют очень близкие значения (50-52), а монопротонированную форму стабилизировать в растворах не удается [53], поэтому большинство *мезо*-арилзамещенных порфиринов в кислой среде существует в дипротонированной форме (рисунок 3).

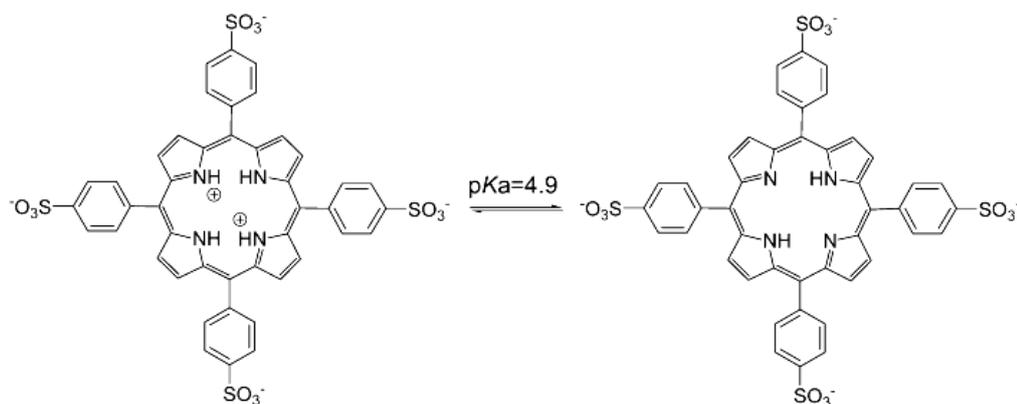


Рисунок 3. Схема протолитического равновесия $H_2ТСФП^{4-}$ в кислой среде.

Протонирование пирролениновых атомов азота в составе макроцикла приводит к повышению симметрии молекулярной системы (формальная точечная группа симметрии D_{4h} вместо D_{2h}). Это приводит, в свою очередь, к снижению числа Q -полос в спектре поглощения с четырех до двух за счет двукратного вырождения электронных и электронно-колебательных уровней. Помимо изменения симметрии, присоединение протонов приводит к искажению конформации макроцикла от плоской до седлообразной [54,55], соответствующей точечной группе симметрии D_{2d} , за счет взаимного отталкивания четырех протонов в ядре макроцикла [53,56-58]. Описанные конформационные изменения сопровождаются уменьшением двугранного угла между плоскостями макроцикла и *мезо*-фенильных групп, что способствует усилению резонансного взаимодействия их π -электронных систем (рисунок 4а). Это приводит к повышению энергии ВЗМО и, как следствие, уменьшению $\Delta E = E_{ВЗМО} - E_{НСМО}$ между граничными орбиталями хромофора, что проявляется батохромным смещением B - и Q -полос поглощения, а также ростом экстинкции в области Q -полосы [53,57].

Присоединение второго протона происходит значительно легче, поскольку, во-первых, монопротонированная форма обладает более низкой симметрией, что снижает эффективность резонансного взаимодействия в ароматической системе, а во-вторых, изменение конформации макроцикла от плоской к седлообразной повышает стерическую доступность свободной пары электронов атомов азота для второго протона [56]. Кроме того, деформация плоскости макроцикла создает предпосылки для формирования молекулярной структуры, обладающей свойствами анионного рецептора [59-63], способного к образованию ионных пар и сольваток комплексов с анионами / молекулами растворителя или среды [51,52,64] (рисунок 4б). При этом комплексообразование способствует стабилизации ионизованных форм порфиринов в растворах, несмотря на значительное изменение электронной и стерической составляющих макроциклического эффекта в результате

присоединения протонов [65,66]. Спектральным проявлением связывания с анионами / молекулами растворителя является bathochromное смещение Q -полосы поглощения с 650 – 652 нм до 664 – 666 нм и аналогичное красное смещение максимумов в спектрах флуоресценции. При этом интенсивность флуоресценции заметно снижена за счет повышения вероятности безызлучательной дезактивации возбужденного S_1 состояния [53].

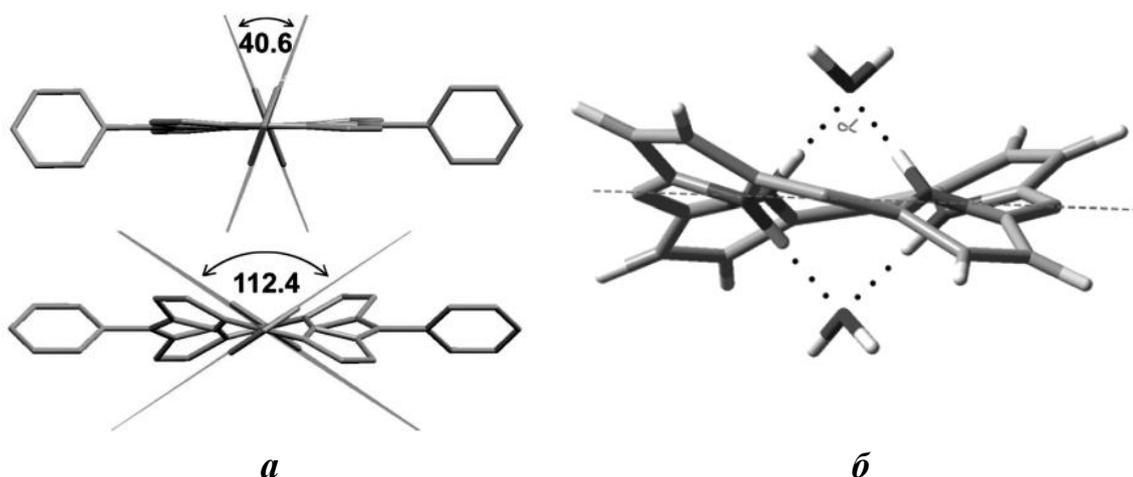


Рисунок 4. *a* – Модель структуры порфиринового макроцикла до (вверху) и после (внизу) протонирования [64]; *б* – структура сольватокмлекса дипротонированного макроцикла с двумя молекулами воды [51].

Уменьшение двугранного угла между плоскостями макроцикла и *мезо*-арильных групп также способствует сближению хромофоров на расстояние, достаточное для межмолекулярного взаимодействия, поэтому агрегационное поведение производных H_2TFP наиболее ярко проявляется именно в кислой среде. При этом в среде полярных координирующих растворителей (ДМФА, ДМСО) повышается вероятность стабилизации катионных форм порфиринов в виде прочных сольватокмлексов [67], поэтому для исследования агрегационного поведения гидрофобных порфиринов предпочтительнее использовать водно-спиртовые или водно-ацетоновые среды. В водных растворах вероятность образования анионных комплексов липофильных порфиринов невелика по причине высокой степени гидратации анионов и склонности порфиринов к самоассоциации, в то время как в менее полярных водно-органических системах, а также в среде с высокой ионной силой и низким значением pH , образование ионных пар становится более вероятным.

Изменение электронной структуры хромофора и энергии основного и возбужденного состояний в результате присоединения протонов приводит к резкому изменению фотофизических свойств порфиринов. Так, для свободного основания H_2TCPP^{4-} время жизни S_1 возбужденного состояния и квантовый выход триплетных состояний существенно выше, чем для дипротонированной формы [12], что обуславливает большую пригодность первого в качестве эффективного фотосенсибилизатора для целей фотодинамической терапии [68].

Для *мезо*-арилзамещенных порфиринов в протолитическом равновесии могут участвовать различные ионные формы, различающиеся степенью протонирования периферийных заместителей, поэтому результирующий заряд частицы будет определяться соотношением между pK макроцикла и его периферийных ионогенных групп [67]. Так, в случае анионных H_2TCPP^{4-} и H_2TKFP^{4-} , имеющих близкую основность макроциклов, но существенно различающихся значениями pK ионогенных групп, в диапазоне pH 1 – 5 первый будет существовать в форме дианиона H_4TCPP^{2-} , а второй – дикатиона H_4TKFP^{2+} [25,69,70].

Степень выраженности основных свойств *мезо*-арилзамещенных порфиринов существенно зависит от природы заместителей [53,71]. В целом, присутствие *мезо*-фенильных групп повышает основность макроцикла, а дополнительное введение электроноакцепторных заместителей в *пара*-положения фенильных колец снижает его основные свойства [20,72].

1.1.3 Структурная организация *J*-агрегатов порфиринов и природа сил, ответственных за стабилизацию данной структуры

Структура *J*-агрегатов порфиринов в простейшем случае моделируется квази-одномерной последовательностью мономеров, хорошо описываемой в рамках экситонной теории [48,73]. Однако, эта примитивная лестничная модель *J*-агрегата противоречит всей совокупности морфологических, структурных и спектральных данных, полученных на сегодняшний день [39].

Так, в ряде работ методами атомно-силовой микроскопии [45,39,74], сканирующей туннельной микроскопии [39,75,76], сканирующей ближнепольной оптической микроскопии [45,77], криоэлектронной микроскопии [10,78], малоуглового рентгеновского рассеяния [78,79], а также спектральными методами было показано, что частицы *J*-агрегатов ТСФП имеют форму наностержней или нанотрубок диаметром 10 – 30 нм и длиной в несколько микрон [33,76,79]. В связи с этим, структура *J*-агрегатов ТСФП более корректно описывается моделью полого цилиндра с толщиной стенки ~ 2 нм, что соответствует диаметру мономера [10,38,76,80,81]. Стенка цилиндра образована *J*-спиралью [76,82,83] или набором колец диаметром 16 нм, состоящих из 26 мономеров и образующих структуру *J*-агрегата [78-80], причем плоскость каждого отдельного макроцикла перпендикулярна к поверхности нанотрубки (рисунок 5).

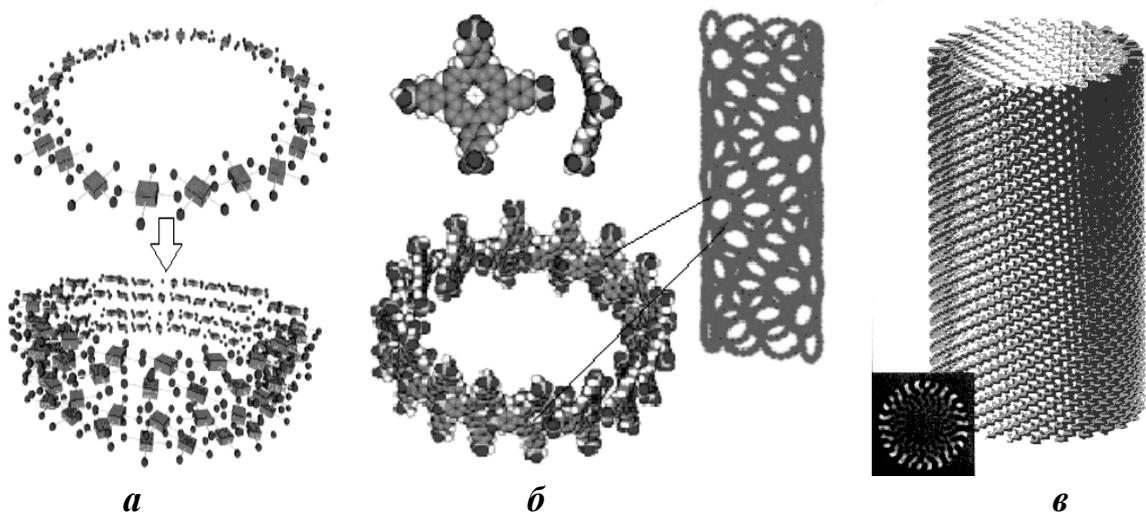


Рисунок 5. Различные модельные структуры *J*-агрегатов на базе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$: *a* – по данным [78], *б* – по данным [39,84], *в* – по данным [82].

Поскольку более ранние модели на основе «стопки колец» [78,79] не объясняют в полной мере структурную причину супрамолекулярной хиральности, характерной для *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, на данном этапе исследований наиболее предпочтительной оказывается модель однослойной нанотрубки со стенкой, образованной спиральным агрегатом *J*-типа [82,85,86]. Все перечисленные модели относятся к структуре агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ как наиболее изученного производного $\text{H}_2\text{ТФП}$.

Стабилизация надмолекулярной структуры J -агрегатов достигается при одновременном участии различных по природе типов межмолекулярного взаимодействия. Для замещенных производных $H_2TФП$, содержащих ионогенные группы на периферии макроцикла, кулоновские силы являются доминирующим типом взаимодействий, ответственных за образование надмолекулярных структур на основе отдельных мономеров в полярных средах. При этом притяжение разноименно заряженных групп обеспечивает сближение хромофоров, в то время как отталкивание одноименных функциональных групп детерминирует их взаимное расположение в структуре надмолекулярного ансамбля [24].

Не менее важным типом направленного межмолекулярного взаимодействия, отвечающего за взаимное расположение хромофоров в составе агрегатов, является образование водородных связей [84,87,88-90]. В работе [88] было показано, что взаимное расположение сайтов водородного связывания определяет тип структуры порфириновых агрегатов, а водные среды усиливают вклад водородных связей между молекулами мономеров в стабилизацию структуры J -агрегата. Этому в значительной мере способствует присутствие в составе мономера периферийных заместителей, содержащих электроотрицательные атомы и группы атомов, способные к образованию водородных связей с N–H сайтами внутри макроцикла [87]. По данным ИК-спектроскопии, J -агрегаты порфиринов содержат большое количество связанной воды, стабилизирующей их структуру посредством водородных связей [91-93]. Это доказывается существенным изменением в спектрах резонансного комбинационного рассеяния при изотопном замещении HCl на DCl [84], а также сильным ингибирующим действием мочевины как разрушающего водородные связи агента на процесс агрегации $H_2TСФП^{4-}$ в солевом растворе с pH 2 [89]. Наряду с заместителями, в образовании водородных связей между соседними молекулами мономеров активно участвуют противоионы и малые молекулы, присутствующие в растворе и промотирующие процесс агрегации за счет нейтрализации заряда

на соседних макроциклах и образования мостиковых водородных связей между последними. Данный фактор является причиной существенного влияния природы аниона и низкомолекулярных добавок на кинетику процесса агрегации и структуру получаемых продуктов самосборки, более подробно рассматриваемого в разделе 1.2.2 настоящей Главы.

Помимо электростатических сил, существенный вклад в стабилизацию структуры надмолекулярных агрегатов на основе ряда липофильных и амфифильных порфиринов в полярных средах вносят гидрофобное взаимодействие и π - π стэкинг [35,75,94]. Водная среда обеспечивает энтропийную составляющую энергетики процесса самосборки за счет действия гидрофобных сил. Однако, по данным авторов работы [95], основной вклад в энергию димеризации катионных порфиринов вносит энтальпийный компонент, поэтому движущей силой процесса ассоциации являются преимущественно дисперсионные взаимодействия между плоскими ароматическими системами макроциклов с высокой поляризуемостью [96-98].

В отличие от ненаправленных гидрофобных взаимодействий, имеющих энтропийную природу [99] и способствующих сближению неполярных участков хромофоров в водной среде, стэкинговые взаимодействия, имеющие частично электростатическую природу, объясняемую σ - π притяжением углеродной цепи и электронных облаков соседних мономеров [100], задают определенную направленность связывания и взаимного расположения отдельных хромофоров в направлении наиболее эффективного перекрывания p -орбиталей соседствующих ароматических систем, что существенно сказывается на фотофизических свойствах образующихся агрегатов [95,101].

Для эффективной реализации всех указанных типов межмолекулярных взаимодействий принципиальное значение также имеет структура хромофора. Так, по данным работы [102], размеры и морфология продуктов самосборки в кислой среде существенно различаются для изомерных ди-, три- и

тетрасульфопенилпорфиринов. В отличие от *para*-сульфозамещенных производных, аналоги H_2TSP^{4-} с сульфонатными группами в *meta*-положении *meso*-фенильных колец не способны к самосборке *J*-агрегатов [103]. При сопоставлении агрегационного поведения изомерных 5,10- и 5,15-*бис*(4'-сульфонатофенил)порфиринов выяснилось, что наличие *para*-сульфонатных заместителей именно в противоположных *meso*-фенильных кольцах является необходимым условием для формирования *J*-агрегатов [78,79,82,83,103].

В случае карбокси-замещенных производных H_2TFP в кислой среде для 5,10-*бис*(4-карбоксифенил)-15,20-дифенилпорфирина показано формирование *J*-агрегатов с геликоидальной структурой, причем эффективность процесса самосборки зависит от природы аниона кислоты, в то время как для изомерного 5,15-*бис*(4-карбоксифенил)-10,20-дифенилпорфирина процесс агрегации происходит только в щелочной среде при участии катионов металлов [104]. Таким образом, путем структурной модификации тектонов и варьирования условий среды, благоприятствующих проявлению тех или иных типов межмолекулярных взаимодействий, можно контролировать процесс самосборки надмолекулярных ансамблей на основе порфиринов.

1.1.4 Взаимосвязь структуры и хирооптических свойств агрегированных форм порфиринов

Характерное экситонное расщепление в спектрах КД, наблюдаемое для агрегированной формы ряда порфиринов в области их характеристических полос поглощения, также является результатом резонансного взаимодействия в системе пространственно-сближенных хромофоров с асимметричным расположением векторов дипольных моментов. При этом двухполосный спектр КД является результатом суперпозиции (+) и (-) эффектов Коттона и наблюдается во всех экситонных полосах агрегатов. Амплитуда экситонных куплетов обратно пропорциональна квадрату расстояния между соседними хромофорами и прямо пропорциональна коэффициенту экстинкции в данной

полосе [105]. Согласно [10,23,46], для *J*-агрегата стержневидной формы полосы при 490 и 710 нм отвечают электронному переходу, поляризованному вдоль длинной оси агрегата, а коротковолновая полоса с максимумом в районе 420 нм соответствует электронному переходу, который поляризован перпендикулярно этой оси. При этом, в том случае, когда в системе присутствует только один вид агрегатов, все экситонные полосы имеют одинаковый знак [106], что подтверждает единство их происхождения из полосы Core мономера. Отдельными авторами расщепление в полосе вблизи 420 нм приписывалось хиральным агрегатам *H*-типа [107,108], особенно в случае, когда экситонные куплеты имеют разные знаки [109], однако этот вывод не согласуется с представлениями о единстве происхождения обеих полос из вырожденного *B*-состояния, основанными на современных модельных и экспериментальных данных [10,39,48,76,82,83].

В отличие от экситонной природы данного явления, которая не вызывает сомнений среди специалистов, механизм возникновения асимметричного расположения отдельных хромофоров в структуре агрегата на сегодняшний день остается дискуссионным и является предметом исследования многих научных групп по всему миру. Большинство из них объясняет появление хиральных мотивов в структуре *J*-агрегатов порфиринов асимметричным воздействием внешних факторов в процессе формирования надмолекулярной структуры с геликоидальной симметрией [23,81,110], в то время как некоторые авторы связывают присутствие КД-сигнала с чисто внутренними структурными особенностями упаковки отдельных мономеров в элементарной ячейке агрегата, не зависящими от внешних условий синтеза [83].

В рамках гипотезы, впервые предложенной группой Ribo, спонтанное нарушение симметрии в процессе формирования надмолекулярной структуры агрегатов происходит под влиянием действия асимметрично направленных макроскопических сил, в частности, гидродинамических потоков, индуцированных различными перемешивающими устройствами

[82,110-112]. Анизотропное внешнее воздействие на неравновесную систему с кинетическим контролем в точке бифуркации, соответствующей стадии нуклеации критического зародыша новой фазы, приводит к энантиоселективному формированию первичных олигомеров, а последующая стадия автокаталитического роста обеспечивает трансляцию хиральности на мезоскопическом уровне [106,110], в том числе после прекращения воздействия индуцирующего фактора на систему (рисунок 6) [37]. Механизм данного процесса сводится авторами работы [111] к определенной ориентации взаимодействующих частиц в потоке непосредственно перед их столкновением. Альтернативное объяснение состоит в том, что для ряда производных $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ агрегаты *J*-типа характеризуются пластинчатой (лентовидной) морфологией, которая под воздействием геликоидальных потоков претерпевает спиральный фолдинг (закручивание) [81,110].

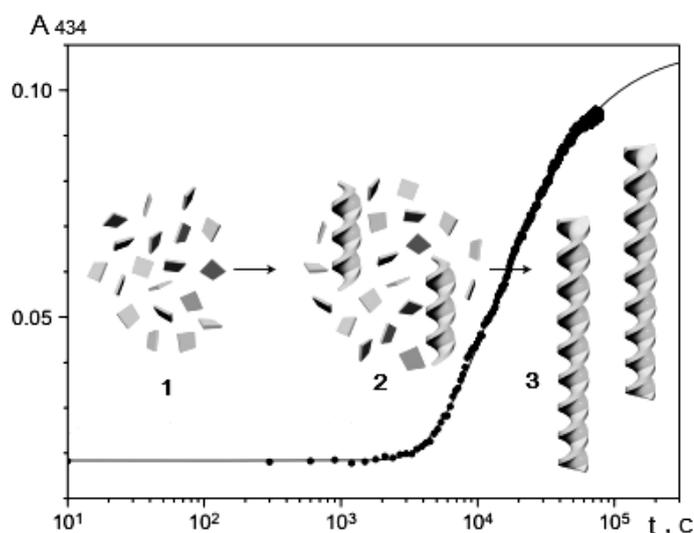


Рисунок 6. Механизм самосборки геликоидальных структур *J*-агрегатов из симметричных тектонов под действием асимметричных внешних сил [113].

Помимо гидродинамической индукции, рассматривается также механизм химически-индуцированной хиральности, связанной с присутствием в среде малых [114] и сверхмалых [115] количеств оптически активных веществ (в том числе примесей), способных взаимодействовать с мономерами на стадии нуклеации и задавать хиральный мотив дальнейшей самосборки гомоассоциата. При этом имеет место перенос информации о хиральности с

локального (молекулярного) уровня на супрамолекулярный с последующим ее сохранением и воспроизведением [115-117]. Среди потенциальных индукторов хиральности наиболее часто рассматриваются биомолекулы [114] и поверхностно-активные вещества [108,118].

К этой же группе механизмов можно отнести темплат-индуцированную хиральность, связанную с самосборкой агрегатов на матрице оптически-активных полимеров [107,109,119] и в тонких пленках на основе хиральных амфифильных веществ [120,121]. При этом порядок смешивания и мольное соотношение компонентов в микрогетерогенной системе определяют знак хиральности гомоассоциатов порфиринов [109].

Помимо тонких пленок, самосборка хиральных агрегатов липофильных и амфифильных порфиринов может протекать на границе раздела фаз [122-124]. Интенсивные сигналы в спектрах КД, наблюдаемые для *J*-агрегатов липофильного $H_2TФП$ на границе толуол-серная кислота ($C = 4 M$), авторы изначально, по аналогии с $H_2ТСФП^{4-}$, приписывали геликоидальной структуре агрегатов [125]. Однако существенная асимметрия экситонного куплета и асинхронные изменения в спектрах поглощения и КД в совокупности с данными поляризационных измерений свидетельствовали о высокой степени ориентированности анизотропных частиц *J*-агрегатов $H_2TФП$ в поверхностных пленках и значительном вкладе линейного дихроизма (ЛД) в результирующий сигнал КД [126]. Позднее авторам работы [127] с использованием метода поляризационно-модулированной сканирующей ближнепольной оптической микроскопии удалось отделить истинный сигнал КД от вклада ЛД и доказать присутствие оптической активности для *J*-агрегатов трисульфобензилпорфирина. Для $H_2ТСФП^{4-}$ аналогичный вывод был сделан на основании интенсивного КД сигнала в суспензии *J*-агрегатов размером менее 50 нм с формой частиц, близкой к сферической [111,114]. Однако, помимо ЛД, в аддитивном спектре КД присутствует также вклад дифференциального рассеяния [110] и двойного лучепреломления [128], причем соотношение вкладов этих компонентов

зависит от формы и размеров частиц. Учитывая присутствие резонансного усиления светорассеяния в области характерных полос поглощения *J*-агрегатов, вклад дифференциального светорассеяния в результирующий сигнал КД может оказаться весьма значительным [110,129]. В отличие от дифференциального поглощения, дифференциальное рассеяние приводит к появлению сигнала с одним максимумом в спектре КД [110], поэтому асимметрия экситонных куплетов может свидетельствовать о значительном вкладе дифференциального рассеяния на частицах суспензии. В связи с этим необходим комплексный подход к интерпретации данных КД спектроскопии с привлечением дополнительных методов оценки вклада различных компонентов в результирующий сигнал.

1.2 Условия и механизмы формирования *J*-агрегатов на основе мезо-арилзамещенных порфиринов в водных и водно-органических средах

1.2.1 Влияние параметров среды на процесс самосборки *J*-агрегатов

Одним из наиболее существенных условий формирования *J*-агрегатов на основе безметалльных порфиринов в водных средах является низкое значение рН раствора, достаточное для протонирования пирролениновых атомов азота в составе макроцикла. Данный процесс сопровождается искажением плоской конформации тетрапиррольного кольца, обеспечивая ему свойства анионного и молекулярного рецептора [51,52,59-62,130], а также приводит к уменьшению двугранного угла между плоскостями порфиринового макроцикла и периферических фенильных колец, что, в свою очередь, способствует формированию *J*-агрегатов лестничного типа на основе дипротонированных мономеров [44,53,56]. Величина pK для различных производных $H_2TФП$ определяется электронодонорными свойствами заместителей, ответственных за перераспределение электронной плотности в сопряженной ароматической системе [50,131]. Помимо этого, у водорастворимых производных ТФП кислотность среды определяет также возможность диссоциации периферийных ионогенных групп и заряд

молекулы в целом. Так, в сильноокислой среде дипротонированная форма $H_4TKФПН_4^{2+}$ является дикатионом, а $H_4ТСФП^{2-}$ – дианионом благодаря различию значений pK сульфонатных и карбоксильных групп [25,69]. При этом для $H_2ТСФП^{4-}$ при $pH < 1$ возможно образование нейтральной цвиттер-ионной формы $H_4ТСФПН_2$, которая, по данным ряда авторов, является тектоном самосборки J -агрегатов [70,132], в то время как нейтральная форма свободного основания $H_2TKФПН_4$, существующая в слабоокислой среде, проявляет склонность к димеризации и не образует агрегатов J -типа.

При образовании нейтрального цвиттер-ионного тектона $H_4ТСФПН_2$ предполагается протонирование только двух из четырех периферийных сульфонатных групп. Однако, на сегодняшний день в литературе нет единого мнения в отношении того, какие именно группы (соседних [104] или противоположных [84] *мезо*-фенильных колец) первыми подвергаются протонированию и насколько избирательно протекает данный процесс. По мнению одних авторов, протонирование начинается уже при $pH < 1$ [10,75] или в среде 1М HCl [70,133], в то время как другие допускают существование $H_4ТСФП^{2-}$ даже в среде 4М HCl [34]. Полностью протонированная дикатионная форма $H_4ТСФПН_4^{2+}$ может существовать только в среде 6М HCl и не способна к образованию J -агрегатов [34].

Помимо аддитивного знака заряда молекулы порфирина, кислотность среды определяет также степень ее гидрофильности, что сказывается прежде всего на ее склонности к самоассоциации с образованием неспецифических мало упорядоченных агрегатов. Так, в случае $H_2ТСФП^{4-}$ мономерная дипротонированная форма легко образуется при pH ниже 4.8 и является вполне устойчивой в водной среде, в то время как у $H_2ТФП$ и $H_2ТГФП$ при $pH > 1$ преобладает тенденция к самоассоциации с образованием неспецифических агрегатов за счет гидрофобных взаимодействий [134]. Поэтому на практике формирование J -агрегатов на основе липофильных и амфифильных порфиринов наблюдается обычно при величине pH существенно ниже pK .

Вторым необходимым условием формирования *J*-агрегатов является относительно высокое значение ионной силы раствора, достигающееся либо высокой концентрацией кислоты, либо добавлением низкомолекулярных электролитов. Промотирующее влияние последних на процессы самосборки порфиринов в водных средах объясняется увеличением значения эффективной диэлектрической постоянной среды и, как следствие, снижением электростатического отталкивания между парами одноименно заряженных хромофоров, обеспечивающим их сближение на расстояние, достаточное для проявления диполь-дипольных взаимодействий. Также с увеличением ионной силы раствора подавляется диссоциация периферийных ионогенных групп красителя, что способствует росту степени гидрофобности молекул порфиринов и их ассоциации в полярной среде за счет гидрофобных сил энтропийной природы [95]. Кроме того, специфическое взаимодействие дипротонированных форм порфиринов с анионами электролита может приводить к образованию устойчивых ионных пар, являющихся тектонами для самосборки *J*-агрегатов. При этом анионы обеспечивают образование мостиковых водородных связей между соседними хромофорами, а также способствуют нейтрализации зарядов периферийных заместителей, а их геометрия существенным образом влияет на структурные и электронные параметры надмолекулярных ансамблей, полученных в их присутствии [22,97,98,135-137]. Наличие в растворе катионов двух- и трехвалентных металлов также эффективно промотирует образование *J*-агрегатов ТСФП при более низких значениях pH и ионной силы [133], причем результат существенно зависит от природы катиона металла [138].

Помимо селективного связывания с активным центром макроцикла-рецептора, различные анионы по-разному влияют на структуру водородных связей растворителя, что определяет выраженность их «высаливающего» действия и коагулирующую способность по отношению к коллоидным суспензиям, а также растворам полиэлектролитов и амфифильных молекул [139]. Описанные выше закономерности являются причиной не только

аддитивного влияния ионной силы на скорость процесса самосборки порфиринов в водной среде, но и зависимости структурных и спектральных параметров *J*-агрегатов от ионного состава электролита, более подробно рассмотренной в разделе 1.2.2 настоящей Главы.

Третьим необходимым условием самосборки *J*-агрегатов порфиринов в гомогенных системах является высокая полярность растворителя. В связи с этим для большинства водорастворимых производных $H_2TФП$ характерно образование агрегатов в водных или водно-органических средах с невысоким содержанием органического растворителя, в то время как добавление ацетона, спирта или другого менее полярного растворителя к водной суспензии *J*-агрегатов приводит к их быстрому разрушению. При этом водная среда не только обеспечивает условия для самосборки мономеров за счет гидрофобных сил, но также активно участвует в стабилизации структуры получаемых надмолекулярных ансамблей, которые, по данным ИК-спектроскопии, содержат большое количество связанной воды [38,44,93]. В случае липофильных нерастворимых в воде порфиринов самосборка *J*-агрегатов обеспечивается использованием смешанных растворителей [91] или путем переноса красителя из менее полярного, но хорошо смешивающегося с водой растворителя, в водную фазу [140-142].

Альтернативой водным средам для ряда липофильных и амфифильных *мезо*-арилзамещенных порфиринов является самосборка *J*-агрегатов на твердых подложках и на межфазных границах [27,143,144], обеспечивающих пространственное сближение адсорбированных амфифильных молекул и их взаимную ориентацию, необходимую для когерентного распространения электронного возбуждения по системе π -сопряженных макроциклов. Так, для *J*-агрегатов $H_2TФП$ описаны способы получения на границе раздела ряда неполярных органических растворителей и водного раствора серной кислоты [123,124,126].

Присутствие в растворе различных полиэлектролитов [101,145,146] (в том числе, биомакромолекул [147-151]) также оказывает существенное

влияние на агрегационное поведение порфиринов за счет образования стабильных ионных ассоциатов в случае противоположно заряженных пар порфирин-полимер или стабилизации мономерной формы в растворе нейтрального или одноименно заряженного полимера. В общем случае промотирующее влияние полиэлектролитов с противоположным знаком заряда на процесс агрегации порфиринов сводится к ускорению лимитирующей стадии нуклеации критического зародыша благодаря одновременному снижению электростатического отталкивания между мономерами за счет нейтрализации зарядов периферийных заместителей и пространственному сближению хромофоров на расстояние, достаточное для проявления Ван-дер-Ваальсовых сил и стэкинговых взаимодействий между π -электронными системами соседних макроциклов. При этом зачастую реализуется механизм кооперативного связывания порфиринового субстрата доступными сайтами высокомолекулярного рецептора [152,153]. В связи с этим самосборка ионных форм порфиринов в присутствии полимерного темплата происходит при значительно более мягких условиях среды за счет достижения оптимальных значений ионной силы и кислотности в локальных областях полимерного клубка / глобулы. Данный эффект имеет важное значение при разработке лекарственных препаратов на основе порфиринов для целей фотодинамической терапии, поскольку связывание их с белками-переносчиками и молекулами нуклеиновых кислот существенным образом изменяет фотофизические свойства потенциальных фотосенсибилизаторов в биологических средах [32].

По аналогии с синтетическими полиэлектролитами и биомакромолекулами, биомиметические микрогетерогенные системы (мицеллы, везикулы, липосомы) также обладают способностью к темплатированию самосборки J -агрегатов на поверхности [32,154-156]. Механизм данного явления также сводится к хемосорбции молекул красителя и их модификации под воздействием локальных параметров микроокружения, способствующей межмолекулярному взаимодействию. Закономерности процесса самосборки

J-агрегатов *мезо*-арилзамещенных порфиринов в присутствии различных ПАВ более подробно рассмотрены в разделе 1.3 настоящей Главы.

1.2.2 Роль анионов в процессе самосборки надмолекулярных агрегатов на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов

Помимо аддитивных параметров среды, таких как кислотность и ионная сила раствора, существенное влияние на процесс самосборки *J*-агрегатов оказывает природа ионов, присутствующих в составе электролита. Впервые влияние противоионов на спектральные параметры *J*-агрегатов было описано в работе [22] для $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ в водных растворах различных кислот. Различие фотофизических свойств *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$, полученных в среде HCl и HNO_3 , интерпретировалось авторами с чисто структурных позиций с учетом влияния заряда и геометрии аниона, интеркалированного между отдельными мономерами, на межхромоморное расстояние и эффективность экситонного сопряжения в системе пространственно-сближенных хромофоров. При этом было показано, что образование мостиковой водородной связи между N-H^+ -группами соседних хромофоров, опосредованной сферическими галогенид-ионами, приводит к преимущественному формированию агрегатов *H*-типа, в то время как присутствие планарного нитрат-иона в пространстве между хромофорами способствует смещению центров соседних мономеров с образованием *J*-агрегатов [22].

Позднее той же группе удалось подтвердить данные представления, обнаружив методом атомно-силовой микроскопии существенные различия на уровне морфологии частиц, полученных в присутствии различных анионов [137]. Учитывая существенный вклад гидрофобных взаимодействий в формирование структуры *J*-агрегатов, авторами работы [137] также впервые было высказано предположение о влиянии хаотропных свойств анионов, т.е. их структурирующей способности по отношению к сетке водородных связей растворителя, на процесс самосборки липофильных и амфифильных молекул порфиринов в их присутствии. Полученные данные о преимущественном

формировании *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ и его дизамещенного аналога в присутствии нитрат-ионов и стабилизации мономерной дипротонированной формы в среде серной кислоты хорошо согласуются с положением указанных анионов в лиотропном ряду Гофмейстера [104,137,139]. Однако, для подтверждения этих выводов необходимо более подробно исследовать агрегационное поведение широкого круга производных ТФП в среде различных анионов. В частности, большой интерес представляет сопоставление влияния сульфат- и перхлорат-анионов, имеющих близкие геометрические параметры, но существенно различающихся хаотропными свойствами, на агрегационное состояние дикатионных форм мезо-арилзамещенных порфиринов в водных средах.

В отличие от $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$, который в кислой среде при $\text{pH} < 5$ существует в форме дикатиона $\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+}$ за счет слабо выраженных кислотных свойств карбоксильных групп [69], $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в сильноокислой среде имеет анионную форму за счет сочетания протонированных атомов азота в ядре макроцикла и четырех сульфонатных групп на его периферии. При $\text{pH} < 0.5$ имеет место частичное протонирование сульфонатных групп с образованием нейтральной формы $\text{H}_4\text{ТСФПН}_2$, являющейся, по данным [70,157], тектоном для самосборки *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$. При этом объединение мономеров посредством взаимодействия сульфонатных групп одной молекулы и протонированных иминных атомов азота другой молекулы протекает в относительно более мягких условиях и не требует участия дополнительных частиц (рисунок 7). Поэтому для $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в водной среде влияние природы аниона на процесс самосборки *J*-агрегатов не наблюдалось [22,23,41,158].

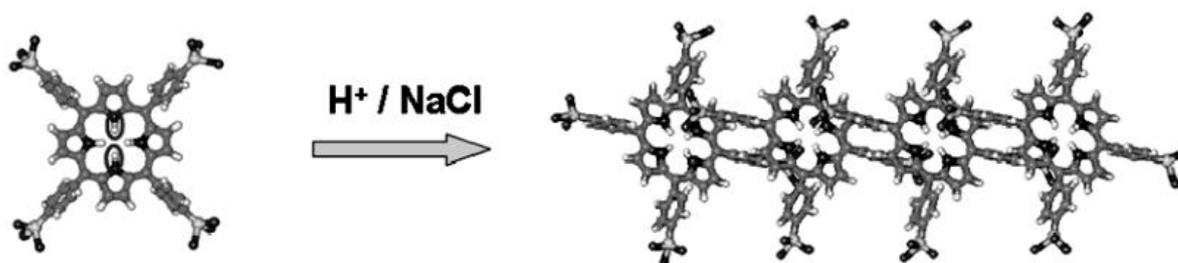


Рисунок 7. Схема процесса самосборки *J*-агрегата на основе нейтральных цвиттер-ионных тектонов состава $\text{H}_4\text{ТСФПН}_2$ без участия анионов [116].

Тем не менее, подобное влияние было обнаружено в среде неполярного растворителя (дихлорметана), которая, в отличие от водной среды, повышает сродство дипротонированного макроцикла к анионам и приводит к образованию ионных пар и агрегатов на их основе [98]. При этом размер и форма мостиковых анионов оказывают существенное влияние на фотофизические свойства полученных агрегатов. Помимо растворов кислот, влияние природы аниона на агрегационное поведение $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ отмечалось и в среде различных солей цинка с высокой ионной силой ($I > 0.3 \text{ M}$) [138], которая также способствует формированию ионных пар. При этом интерпретация результатов, предложенная авторами, учитывала влияние природы аниона как на структуру агрегатов, так и на структуру растворителя, что является вполне оправданным, принимая во внимание существенный вклад гидрофобных сил в стабилизацию агрегатов.

Еще один пример анион-индуцированного формирования агрегатов обоих типов на основе ионных пар с галогенид-ионами описан в работе [159] для аналога $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ – тетрасульфонатотиенилпорфирина в водной среде. Таким образом, дипротонированная форма $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ сохраняет свойства анионного рецептора в полярных средах, поэтому при высокой концентрации анионов в растворе можно ожидать конкуренции между анионами электролита, молекулами растворителя и сульфонатными группами соседних мономеров за сайты связывания в ядре макроцикла-рецептора. Эта конкуренция может сказываться не только на спектральных параметрах и фотофизических свойствах агрегатов, но и на скорости процесса самосборки в присутствии различных анионов. В связи с этим целесообразно произвести сравнение кинетики агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в водных средах с высокой ионной силой в присутствии различных анионов.

Поскольку геометрия противоиона определяет структурные параметры надмолекулярного ансамбля, можно ожидать зависимости не только спектров поглощения, но и спектров КД, от природы противоиона. В литературе имеются отдельные указания на то, что природа аниона кислотного остатка

влияет на интенсивность экситонного расщепления в спектрах КД и знак хиральности у *J*-агрегатов одного из производных Н₂ТФП, полученных в тонких пленках [160]. Однако, данный вывод требует более тщательного экспериментального подтверждения с учетом оценки вклада различных компонентов в результирующий сигнал КД.

Для липофильного Н₂ТФП взаимодействие дипротонированной формы порфирина с различными анионами исследовалось только в неводных средах или на границе раздела фаз. Согласно квантово-химическим расчетам, проведенным авторами работы [57], возможно образование нескольких типов стабильных димеров состава [Н₄ТФП²⁺](Сl⁻)₂, различающихся величиной угла между линией, соединяющей центры мономеров, и плоскостью макроцикла. При этом в спектрах поглощения могут обнаруживаться признаки агрегатов как *J*-, так и *H*-типа. Указанные структуры координируют молекулы растворителя и, предположительно, являются структурными единицами агрегатов *J*-типа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [56], для дипротонированной формы [Н₄ТФП²⁺](Сl⁻)₂ в кристаллической фазе характерно присутствие водородных связей между анионами Сl⁻ и N–H⁺-группами в ядре макроцикла, что хорошо согласуется с расчетными данными авторов работы [57], указывающими на значительную долю ковалентного вклада в энергию образующейся водородной связи. При этом возможен также частичный перенос заряда с галогенид-иона на макроцикл, обеспечивающий механизм эффективной безызлучательной дезактивации *S*₁ и *T*₁ возбужденных состояний у дипротонированных форм порфиринов и обуславливающий зависимость времени жизни возбужденных электронных состояний от природы аниона [161]. Аналогичное строение и группа симметрии *D*_{2d} были установлены для частицы состава [Н₄ТФП²⁺](СlO₄⁻)₂ с длиной водородной связи N–H⁺⋯O 2.12 Å [58].

В работе [162] исследовалось влияние природы противоиона на структуру надмолекулярных агрегатов на основе Н₂ТФП в тонких пленках, полученных при испарении подкисленного раствора Н₂ТФП в дихлорметане.

На рисунке 8 показаны спектры поглощения $H_2TФП$ в дихлорметане в присутствии различных кислот до и после испарения растворителя. Как видно из приведенных графиков, в среде серной и азотной кислоты $H_2TФП$ существует в свободной мономерной дипротонированной форме с $\lambda_Q = 650$ нм, в то время как в присутствии галогеноводородных кислот образуются ионные пары $[H_4TФП^{2+}](X^-)_2$ с $\lambda_Q = 665$ нм (рисунок 8а), которые в дальнейшем, по мере испарения растворителя, участвуют в образовании J -агрегатов (рисунок 8б). При этом в присутствии серной кислоты форма спектров поглощения отличается от типичной для J -агрегатов, а существенное уширение полос свидетельствует о низкой степени когерентности и слабой упорядоченности в расположении мономеров в структуре агрегата, что объясняется авторами сильным коагулирующим действием сульфат-иона.

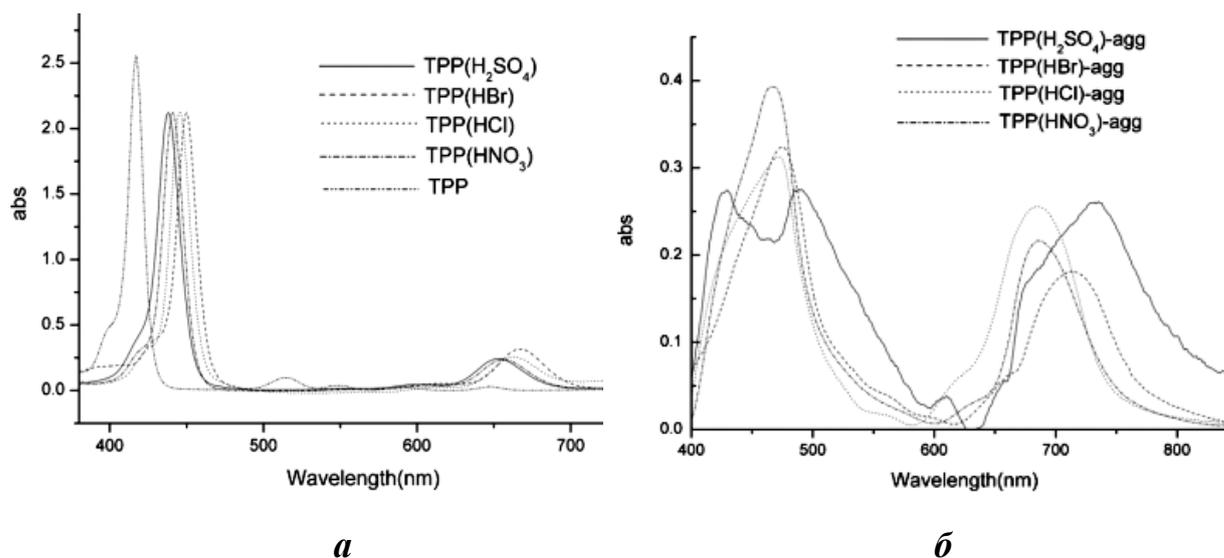


Рисунок 8. Спектры поглощения $H_2TФП$ (TPP) в дихлорметане в присутствии различных кислот до (а) и после (б) испарения растворителя [162].

Помимо высушенных пленок, зависимость морфологии и спектральных свойств J -агрегатов $H_2TФП$ от природы аниона исследовалась на границе раздела додекан / вода [163]. При этом водная фаза содержала различные смеси кислот и солей с одноименными анионами. На основании интерпретации, предложенной авторами работы [163], можно заключить, что эффективность образования надмолекулярных агрегатов J -типа на основе

порфиринов в присутствии различных анионов должна коррелировать со степенью гидратации анионов и их сродством к малополярным средам. При этом более «гидрофобные» анионы должны способствовать стабилизации *J*-агрегатов на базе липофильных порфиринов, что согласуется с результатами предшествующих работ.

Для катионных производных $H_2TФП$ описано формирование *J*-агрегатов на основе ионных пар с боргидрид-анионом [136], причем полученные надмолекулярные структуры способны к редокс-управляемой самосборке при изменении Eh среды за счет обратимого изменения геометрии аниона вследствие окисления-восстановления. Также для некоторых изомерных тетрапиридилпорфиринов и $H_2TГФП$ в дихлорметане показана зависимость структурных и электронных параметров *J*-агрегатов от природы аниона, участвующего в образовании ионных пар и обеспечивающего нейтрализацию зарядов и стабилизацию надмолекулярного ансамбля сеткой водородных связей [97,164]. В случае $H_2TГФП$ влияние природы аниона кислоты на спектральные параметры *J*-агрегатов, получаемых на его основе, отмечалось даже в среде мицеллярного раствора неионогенного ПАВ (ТХ-100) [165]. Это объясняется тем, что ввиду неплоской конформации дипротонированного макроцикла, образование водородных связей непосредственно между N–H- и OH-группами группами без участия мостиковых анионов или ионогенных групп ПАВ затруднено [135]. В связи с этим, именно ионные пары состава $H_4TГФП^{2+} \cdot X^-$ могут являться тектонами самосборки *J*-агрегатов (рисунок 9).

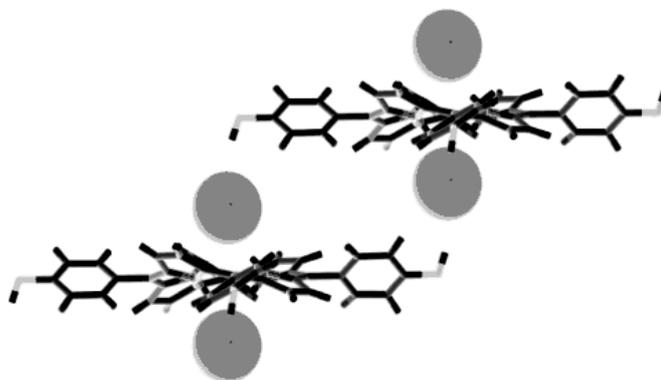


Рисунок 9. Строение *J*-димера $H_2TГФП$, образованного посредством мостиковых водородных связей, опосредованных галогенид-ионами [164].

Таким образом, поскольку дипротонированная форма порфиринового макроцикла является чувствительным анионным рецептором (константа связывания для галогенид-ионов имеет величину порядка $10^3 - 10^5 \text{ M}^{-1}$ в ацетонитриле) [130], можно ожидать участия ионных пар в формировании надмолекулярных агрегатов на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов в неполярных средах или водных растворах с низкими значениями pH и высокой ионной силой.

1.2.3 Кинетические закономерности и механизмы процесса самосборки *J*-агрегатов на основе водорастворимых порфиринов

Процесс самосборки *J*-агрегатов на основе дипротонированной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$, а также ряда катионных порфиринов и водорастворимых цианиновых красителей, включает две основных стадии. На первом этапе (нуклеации) происходит образование малых олигомеров – зародышей агрегированной фазы. Данный процесс протекает сравнительно медленно, поэтому является лимитирующей стадией при формировании агрегатов. По мере появления первых *J*-олигомеров размером до 10 нм [34,35,166], система переходит ко второй стадии автокаталитического роста частиц. При этом поверхность зародыша служит катализатором дальнейшего роста частицы, вследствие чего константа скорости реакции изменяется во времени и зависит от удельной поверхности растущего агрегата [152,167-169] а сам процесс носит кооперативный характер и может рассматриваться как топохимическая реакция с локализацией реакционной зоны на поверхности раздела фаз [170].

Кинетическая кривая процесса самосборки *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ чаще всего имеет *S*-образную форму, характерную для автокаталитических процессов, а индукционный период на данной кривой соответствует лимитирующей стадии нуклеации [152,167]. При увеличении константы скорости первой (некаталитической) стадии за счет повышения

концентрации мономера или изменения условий реакционной среды сигмоидная кривая преобразуется в экспоненциальную [152,168]

Данная модель хорошо объясняет зависимость кинетики агрегации H_2TCFP^{4-} от способа приготовления раствора, характеризующуюся резким возрастанием скорости реакции более чем на два порядка при впрыскивании базового раствора порфирина в кислую среду по сравнению с подкислением заранее приготовленного разбавленного раствора порфирина при одинаковых конечных концентрациях всех компонентов в системе [125,171]. Это связано с повышением локальной концентрации хромофора и критических зародышей агрегированной фазы в первом случае. В связи с этим для получения *J*-агрегатов с узким распределением по размерам необходимо использовать максимально разбавленные растворы порфиринов [172].

Механизм процесса самосборки *J*-агрегатов также различается для первой и второй стадии. На начальном этапе формирование малых олигомеров *J*-типа происходит по механизму реакционно-лимитированной агрегации, в то время как дальнейший рост агрегированных частиц на их основе описывается в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации типа кластер-кластер, где первичные малые агрегаты служат материалом для роста более крупных вторичных ассоциатов. Данный процесс приводит к формированию фрактальных структур [34,83,173-179] с ценными нелинейно-оптическими свойствами. При этом первичные олигомеры с высокой степенью когерентности определяют спектральные свойства системы, а вторичные ассоциаты ответственны за размерные эффекты в суспензии [39]. По данным различных вариаций метода светорассеяния, вторичные ассоциаты имеют размер порядка нескольких микрон [167] и состоят из $10^4 - 10^5$ мономеров [30,34,35,172].

Процесс роста *J*-агрегатов посредством объединения отдельных малых олигомеров в ассоциаты микронного размера хорошо описывается в терминах агрегационной устойчивости коллоидных дисперсий [106], когда притяжение между частицами обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса, в

особенности, дисперсионными взаимодействиями, а электростатическое отталкивание определяется значением ζ -потенциала на поверхности частиц. Этим объясняется влияние параметров реакционной среды и порядка смешивания реагентов на скорость и механизм процесса самосборки J -агрегатов, а следовательно, и на их морфологические свойства [34,179, 166,171]. Так, в средах с высокой ионной силой, обеспечивающих эффективное экранирование электростатического отталкивания между частицами, преобладает формирование фрактальных структур посредством лондоновских сил [167], в то время как в средах с низкой ионной силой было отмечено образование частиц со стержневидной морфологией [180].

Поскольку реагентами на начальном этапе процесса самосборки могут, по аналогии с цианиновыми красителями [152,168], являться не только сами мономеры или димеры, но и их ионные пары с противоионами, можно ожидать, что скорость и механизм процесса самосборки J -агрегатов на основе порфиринов должны зависеть не только от аддитивных параметров среды, но также и от природы противоиона в составе электролита.

С ростом температуры скорость процесса самосборки J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ уменьшается [168,181], что объясняется распадом ионных пар, служащих тектонами для самосборки агрегатов [152], и кинетическим разрушением первичных олигомеров, выполняющих функцию катализатора. В связи с этим проведение процесса самосборки J -агрегатов в условиях повышенной температуры нецелесообразно.

Также следует отметить влияние скорости процесса агрегации на хирооптические свойства получаемых частиц. При быстрой самосборке на стадии нуклеации наблюдалось образование множества мелких кластеров, не обладающих оптической активностью, в то время как при медленной нуклеации происходило формирование высокоупорядоченных хиральных структур [125]. Однако, учитывая возможность существенного вклада линейного дихроизма в аддитивный сигнал КД, можно предположить, что данный эффект связан с различием размеров и формы агрегатов, получаемых

при различных кинетических режимах [171]. Так, для фрактальных кластеров, полученных при быстром росте в режиме диффузионно-лимитированной агрегации и обладающих рыхлой структурой и изотропной формой, вклад ДЛ будет минимальным. Напротив, для медленно растущих стержневидных частиц это вклад может оказаться существенным.

1.3 Агрегационное поведение порфиринов в водных растворах ПАВ

1.3.1 Влияние присутствия детергентов на агрегационное состояние мезо-арилзамещенных порфиринов в различных средах

Присутствие в растворе амфифильных молекул ПАВ или их ассоциатов, таких как предмицеллярные агрегаты или мицеллярные структуры, оказывает существенное влияние на агрегационное равновесие хромофоров в полярных средах за счет реализации сразу нескольких типов межмолекулярных взаимодействий между компонентами. В случае ионогенных ПАВ и заряженных молекул хромофоров преобладающим типом является электростатическое взаимодействие, приводящее к стабилизации ионных пар или ионных ассоциатов порфирин-ПАВ в случае разноименно заряженных компонентов [70,133,182]. В остальных случаях существенный вклад в образование надмолекулярных структур смешанного состава вносит гидрофобное взаимодействие неполярных участков молекул ПАВ с тетрапиррольным кольцом липофильных и амфифильных порфиринов [183]. По этой причине для домицеллярных растворов большинства ПАВ зачастую характерно снижение величины ККМ в присутствии красителей, молекулы которых являются своего рода центрами мицеллообразования. В связи с этим в данном случае вместо ККМ более корректно использовать термин ККА – критическая концентрация образования домицеллярных агрегатов порфирин-ПАВ [184-186].

Линейные размеры молекул большинства синтетических производных $H_2TФП$ близки к таковым для ряда ионогенных ПАВ (в частности, ДСН), в

связи с чем солюбилизация порфиринов в мицеллах и премицеллах ДСН обычно сопровождается их перестройкой и снижением плотности упаковки молекул детергентов, что подтверждается данными ЯМР спектроскопии [184]. В то же время, по данным спектроскопии ЭПР и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, для ЦТАБ в присутствии $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$, напротив, характерно уменьшение средних размеров мицеллярных структур за счет образования смешанных мицелл с участием амфифильного порфирина [187]. При этом молекулы порфирина локализованы на границе гидрофобного ядра и полярной оболочки из ионогенных групп с противоионами и обладают большой подвижностью, находясь в динамическом равновесии с молекулами свободных мономеров, присутствующих в водной фазе [188]. Адсорбция порфиринов на мицеллярной поверхности представляется авторам работы [32] маловероятной ввиду динамического характера мицеллярных структур и высокой скорости обмена молекул ПАВ между раствором и псевдофазой.

В более сложных системах, содержащих одновременно детергент, краситель и низкомолекулярные электролиты, необходимо также учитывать влияние последних на мицеллообразующую способность первых, которое в случае ионогенных ПАВ приводит к существенному снижению ККМ за счет экранирования зарядов их полярных групп в растворах с высокой ионной силой, а в случае нейтральных ПАВ практически не изменяет порог мицеллообразования [189]. Так, например, для анионного ДСН значение ККМ в 0.5 М растворе NaCl более чем на порядок отличается от такового для водной среды [190]. Кроме того, величина ионной силы раствора и природа противоиона в двойном электрическом слое существенно влияют на число агрегации и плотность упаковки молекул ПАВ в составе мицеллы [191,192], что также может оказывать влияние на их способность к связыванию с хромофором.

Присутствие в растворе детергентов также способствует смещению протолитического равновесия между различными формами порфиринов за

счет преимущественной стабилизации одной из равновесных форм. Данный эффект дифференцирующего действия лиофильных ультрамикрорегерогенных систем, в совокупности с локальной неоднородностью физико-химических параметров микроокружения в них, создает предпосылки для связывания с псевдофазой таких форм красителей, которые не являются устойчивыми или вовсе не образуются в объеме раствора [193]. Так, для H_2TCFP^{4-} в присутствии ЦТАБ происходит существенное снижение pK с 4.5 до 2.5, что объясняется комплексообразованием свободного порфиринового основания с катионным ПАВ [184], а для ряда сульфоталеиновых красителей данный эффект приводит к депротонированию (кислотной диссоциации) в предмицеллярных растворах катионных ПАВ [194]. Также известно, что эффективная величина pH в приповерхностном слое мицелл катионных ПАВ завышена по отношению к таковой в объеме раствора, а вблизи поверхности анионных ПАВ, напротив, занижена, ввиду избыточного содержания противоионов в адсорбционном слое. Это приводит к смещению величин кажущихся pK для отдельных хромофоров и избирательной их стабилизации в слое Штерна [154].

Описанные выше эффекты взаимодействия красителей с псевдофазой существенно расширяют возможности создания надмолекулярных структур на основе порфиринов с использованием стратегии самосборки ионных ассоциатов и агрегатов с участием ПАВ [195].

1.3.2 Взаимодействие порфиринов с мицеллярными растворами ПАВ

Для большинства изученных порфиринов в мицеллярных растворах ПАВ наблюдается стабилизация мономерной формы хромофора [70,196], однако полученные системы существенно различаются по спектральным свойствам и реакционной способности связанных хромофоров, что объясняется, в первую очередь, различием областей их локализации в пределах микропсевдофазы. Так, для липофильных порфиринов характерна локализация в неполярном ядре мицелл, в то время как ионизованные формы

преимущественно стабилизируются в области Штерна, представляющей собой более полярную сильно гидратированную среду с высокой ионной силой [70,193].

В случае амфифильного $H_2TGFП$, имеющего на периферии гидроксильные группы, способные участвовать в образовании водородных связей, молекулы порфирина преимущественно локализованы в полиоксиэтиленовом слое мицелл ТХ-100, поэтому, в отличие от неполярного $H_2TФП$, они доступны для протонирования и взаимодействия с компонентами окружающего раствора [135]. В связи с этим, для $H_2TGFП$ возможно формирование *J*-агрегатов в мицеллярном растворе ТХ-100 при участии противоионов [165] или ионогенных групп анионного ПАВ [135].

Связывание порфиринов с мицеллами ПАВ проявляется небольшим батохромным смещением *B*-полосы поглощения относительно свободного порфиринового основания, а также, в ряде случаев, увеличением экстинкции и уменьшением полуширины данной полосы за счет локального снижения диэлектрической проницаемости в микроокружении хромофора [196]. Также по мере роста концентрации неионогенного ПАВ в растворе происходит закономерное снижение pK порфирина [135].

Помимо этого, при сольбилизации дипротонированных мономерных форм порфиринов в мицеллярных растворах катионных и нейтральных ПАВ авторами работ [70,197] наблюдалось депротонирование хромофора, связанное, по-видимому, с большими энергетическими затратами на перенос ионной формы порфиринов в неполярную среду, а также снижением pK с 5.0 до 2.5 [198]. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом ЯМР, подтверждающими локализацию свободного основания $H_2TСФП^{4-}$ в гидрофобном ядре мицелл ЦТАБ [184]. В случае катионных и нейтральных порфиринов и мицелл анионного ПАВ, напротив, дипротонированная форма хромофора стабилизируется преимущественно в приповерхностном слое мицелл, обогащенном протонами [199].

1.3.3 Особенности формирования ионных ассоциатов порфиринов-ПАВ в домицеллярных водных растворах детергентов

Формирование домицеллярных ионных ассоциатов порфиринов-ПАВ в основном наблюдалось для различных водорастворимых производных $H_2TФП$. Так, в классических работах Maiti с соавторами рассмотрены случаи взаимодействия между ионизованными формами ряда порфиринов с различными ПАВ в широком диапазоне концентраций [182,184]. Для $H_2ТСФП^{4-}$ описано формирование ионных ассоциатов порфиринов-ПАВ в домицеллярном водном растворе катионного ПАВ (ЦТАБ), причем строение получаемых продуктов самосборки зависит от стехиометрического соотношения компонентов: при мольном соотношении порфиринов / ПАВ 1:2 наблюдается образование агрегатов *J*-типа, в то время как для соотношения 1:4 имеет место формирование *H*-агрегатов [70,133]. Вероятно, это обусловлено различием в составе ионных ассоциатов, задействованных в формировании агрегатов. Так, при соотношении порфиринов / ПАВ 1:2 можно ожидать образования стабильных ионных ассоциатов состава $H_4ТСФП^{2-} \cdot 2ЦТАБ^+$, способных к самосборке в агрегаты *J*-типа, в то время как полная нейтрализация зарядов периферийных сульфонатных групп приводит к преобладанию гидрофобных взаимодействий между отдельными хромофорами, приводящих к образованию агрегатов *H*-типа на основе депротонированных нейтральных прекурсоров состава $H_2ТСФП^{4-} \cdot 4ЦТАБ^+$.

Данный вывод подтверждается также влиянием присутствия катионного ПАВ на кинетику самосборки $H_2ТСФП^{4-}$. Так, в среде домицеллярного ЦТАБ обнаружено присутствие кинетических интермедиатов, предшествующих формированию агрегатов *J*-типа [133], которые могут представлять собой ионные пары. Кроме того, в присутствии детергентов кинетические кривые, описывающие процессы самосборки $H_2ТСФП^{4-}$ и $H_2ТГФП$, не имеют характерного индукционного периода [135,182], что указывает на промотирующее воздействие катионного ПАВ уже на начальной стадии нуклеации и хорошо согласуется с представлением об участии ионных пар в

процессе самосборки. Снижение минимального количества детергента, необходимого для начала формирования *J*-агрегатов H_2TSP^{4-} , по мере роста длины алкильной цепи, показанное в работе [182], свидетельствует о значительном вкладе гидрофобных сил в стабилизацию надмолекулярного ансамбля. На примере взаимодействия производного H_2TGF с различными ионогенными ПАВ было также показано влияние заряда ионогенной группы детергента на его способность к промотированию *J*-агрегации при концентрациях ниже ККМ [200].

По данным авторов работы [118], в присутствии хиральных катионных ПАВ H_2TSP^{4-} образует оптически активные гетероагрегаты в предмицеллярной области концентраций. В связи с этим особый интерес представляет возможность индукции супрамолекулярной хиральности порфиринов в домицеллярных растворах ПАВ, не обладающих оптической активностью. Учитывая данные о существовании супрамолекулярной хиральности, присущей предмицеллярным агрегатам ряда ионогенных ПАВ [201,202], представляется крайне интересным исследовать возможность переноса хиральности на супрамолекулярном уровне с одной системы на другую.

Помимо ионных ассоциатов порфиринов-ПАВ, в литературе есть указания на возможность образования *J*-агрегатов на основе нейтральных форм ряда порфиринов в среде предмицеллярных растворов ДСН [183,203] и АОТ [134]. В данном случае ведущая роль в образовании *J*-агрегатов H_2TGF в нейтральном водном растворе ДСН с концентрацией 5 мМ приписывается водородному связыванию атомов кислорода сульфонатных групп ДСН с гидроксильными группами H_2TGF , а также гидрофобному взаимодействию. Однако, при рассмотрении взаимодействия H_2TGF с предмицеллярными агрегатами ДСН нельзя исключать образование дипротонированной формы H_4TGF^{2+} вблизи поверхности ассоциатов ПАВ с избыточным содержанием адсорбированных протонов. По данным тех же авторов, для водного раствора ДСН с концентрацией 5 мМ значение рН в объеме раствора составляет 6.1, в

то время как для $H_2TGFП$ в присутствии 5 мМ ДСН величина pK близка к 4.72 [183]. Это обеспечивает возможность достижения высокой локальной концентрации протонов в приповерхностном слое ассоциатов ПАВ, достаточной для протонирования хромофора. На это также указывает двухполосная форма спектров поглощения агрегированной формы $H_2TGFП$ в видимой области. Предполагаемая структура ионного ассоциата $H_2TGFП$ с молекулами ДСН показана на рисунке 10.

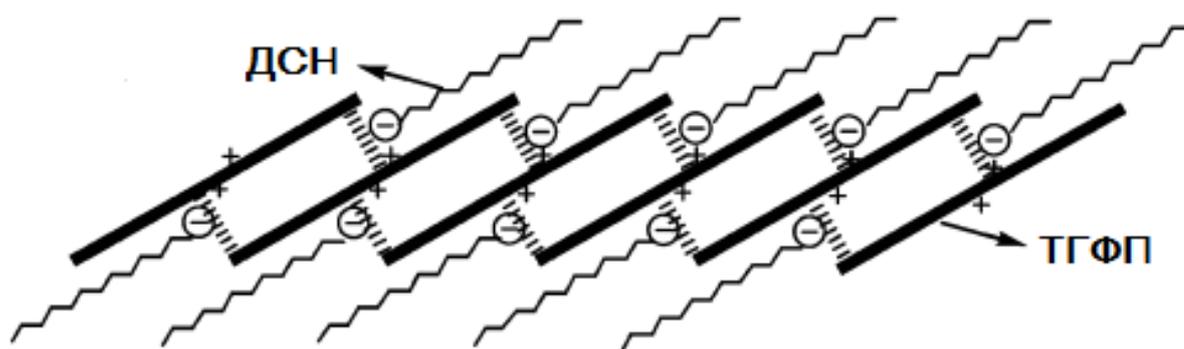


Рисунок 10. Схематическое изображение структуры ионного ассоциата состава $6H_4TGFП^{2+} \cdot 10ДСН^-$ [135].

Для катионных порфиринов описано формирование предмицеллярных агрегатов в виде смешанных мицелл в нейтральном водном растворе ДСН [185,204]. В случае синтетического катионного $H_2TGFП^{4+}$ исследование агрегационного поведения производилось только в нейтральных водных растворах ТХ-100 и ДСН, причем в последнем случае в домицеллярном диапазоне также отмечалось образование электронейтральных комплексов порфирин-ПАВ [205]. Агрегационное поведение незамещенного $H_2TGFП$ в водных растворах детергентов на сегодняшний день остается практически неизученным по причине его малой растворимости в водных средах. В связи с этим целесообразно произвести сопоставление агрегационного поведения $H_2TGFП$ и ряда его производных в смешанных водно-органических системах с минимальным содержанием органического компонента в присутствии различных ПАВ в широком диапазоне концентраций последних.

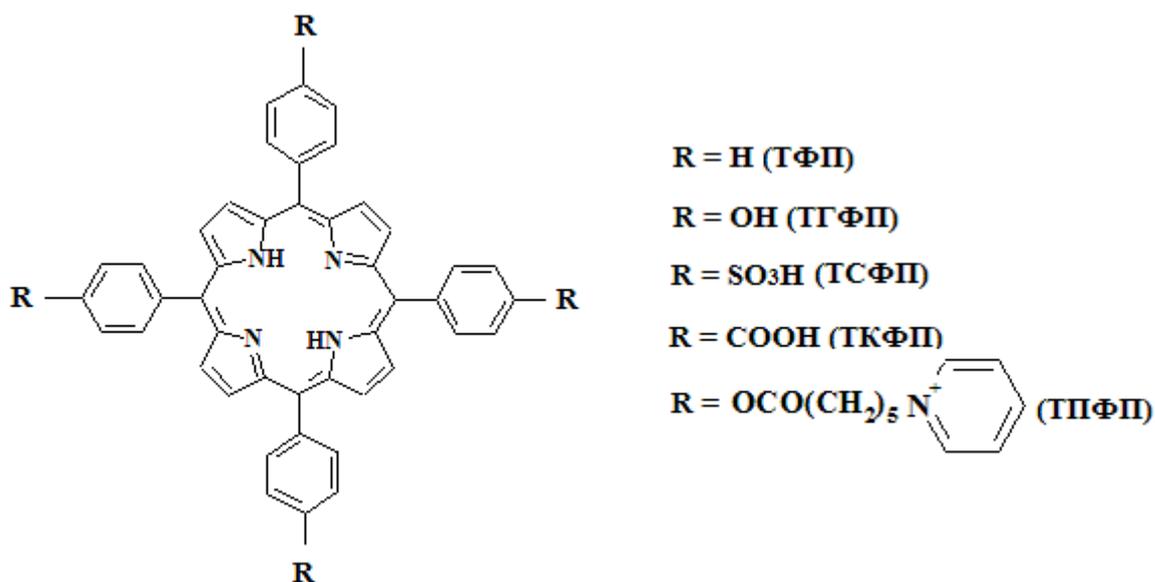
Глава 2. Материалы и методы исследования

В данной главе приводится перечисление всех использованных в работе реактивов с указанием источника их получения, методики синтеза и степени чистоты. Также дается подробное описание всех условий пробоподготовки и проведения исследования полученных образцов набором инструментальных методов анализа, использованных в данной работе.

2.1 Материалы и реактивы

2.1.1 Порфирины и металлопорфирины

Объектами исследования в данной работе являются производные тетрафенилпорфирина, различающиеся природой заместителей в *para*-положении мезо-фенильных групп, структура которых приведена ниже².



5,10,15,20-тетрафенилпорфирин ($H_2ТФП$) и 5,10,15,20-тетракис-(4-карбокисфенил)порфирин ($H_2ТКФП^{4-}$), а также металлокомплексы 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)порфирина ($MeТСФП^{4-}$), представленные $ZnТСФП$, $CoТСФП$, $NiТСФП$ и $MnТСФП$, были синтезированы и очищены

² Далее в тексте условное обозначение $H_2П$ соответствует свободному порфириновому основанию, а $H_4П$ - дипротонированной форме соответствующего порфирина с указанием аддитивного заряда молекулы.

на кафедре органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета.

5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)порфирин ($H_2TСФП^{4-}$) был синтезирован в лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново) в форме тетрааммониевой соли в соответствии с методикой [206].

5,10,15,20-тетраakis(4-(6-пиридилгексаноил)оксифенил)порфирин ($H_2ТПФП^{4+}$) и 5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфирин ($H_2ТГФП$) были синтезированы и очищены на кафедре химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова в форме тетрабромидов согласно авторской методике [205].

Для приготовления базовых растворов $H_2ТФП$ и $H_2ТГФП$ в качестве растворителя использовался ацетон («о.с.ч.»), а в случае $H_2ТКФП^{4-}$, $H_2TСФП^{4-}$ и $H_2ТПФП^{4+}$ – раствор NaOH в бидистиллированной воде с pH 11. Чистота использованных реагентов и концентрация всех базовых растворов контролировались спектрофотометрически перед началом каждой серии экспериментов. Готовые базовые растворы порфиринов и их металлокомплексов хранились в темноте при температуре $5\pm 1^\circ\text{C}$ и использовались в течение нескольких дней с момента приготовления. Суспензии *J*-агрегатов различных порфиринов хранились при комнатной температуре в течение длительного времени для определения устойчивости полученных продуктов.

2.1.2 Поверхностно-активные вещества

Для приготовления водных растворов ПАВ были использованы следующие коммерческие препараты: *n*-додецилсульфат натрия (Scharlau, Германия), бромид гексадецилтриметиламмония (BioChemica & AppliChem, Германия), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Acros Organics, Бельгия), полиоксиэтилен-9-(трет-октил)фенол (Lab-Scan, Польша).

2.1.3 Неорганические вещества

Растворы солей, кислот и оснований готовились из коммерческих реагентов максимально доступной степени чистоты: натрий хлористый («х.ч.»), натрий азотнокислый («х.ч.»), натрий сернокислый («х.ч.»), натрий перхлорат («х.ч.»), алюминий сернокислый 18-водный («ч.»), алюминий азотнокислый 9-водный («ч.д.а.»), алюминий треххлористый безводный (99%), натрий гидроксид («ч.д.а.»), кислота серная («о.с.ч.»), кислота соляная («х.ч.»), кислота азотная («о.с.ч.»), кислота хлорная («х.ч.»).

2.2 Методики приготовления образцов

Агрегационное поведение водонерастворимых порфиринов ($H_2TФП$ и $H_2TГФП$) исследовали в растворе, полученном путем впрыскивания 100 мкл базового раствора порфирина в ацетоне ($C_{\text{порф}} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ М) в водный раствор кислоты, соли или детергента заданной концентрации с установленным pH . Содержание органического растворителя в полученных водно-органических растворах не превышало 5%. Полученные растворы и суспензии хранились в темноте при комнатной температуре в герметичных пробирках до полной седиментации аморфного осадка.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Спектрофотометрия и флуориметрия

Регистрация электронных спектров поглощения исследуемых растворов производилась на приборе Nash DR 4000V (США) в режиме сканирования в диапазоне длин волн 350-1200 нм с шагом 1 нм либо в режиме мониторинга экстинкции на фиксированной длине волны при исследовании кинетики агрегации. В обоих случаях ширина щели монохроматора составляла 3 нм, а время сканирования варьировалось в зависимости от ширины частотного диапазона. Измерения производились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм при комнатной температуре 22 ± 3 °С.

Спектры флуоресценции исследованных образцов регистрировались на приборе Shimadzu RF 5000 (Япония) в кварцевых кюветах шириной 10 мм при комнатной температуре с использованием длины волны возбуждения, соответствующей максимуму поглощения определенной формы порфирина в области полосы Core. Дополнительная коррекция спектров поглощения и флуоресценции по методике, описанной в [41], с целью учета вклада светорассеяния в полученные спектры в данной работе не производилась для обеспечения сопоставимости полученных результатов с литературными данными, которые в большинстве случаев приводят спектры поглощения в исходном виде.

2.3.2 Динамическое рассеяние света

Мониторинг процесса агрегации $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ методом ДРС производился на спектрометре Photocor Complex (Россия) с лазерным источником мощностью 15 мВт и длиной волны 632.8 нм. Основные измерения производились под углом 90° при комнатной температуре 22 ± 2 °С. Пробные измерения были также проведены под другими углами рассеяния (45° и 120°), однако их результаты оказались весьма близкими. Поскольку длина волны лазерного источника частично совпадала с областью Q-полосы поглощения мономерной формы хромофора, ее флуоресценция вносила основной вклад в интегральную интенсивность светорассеяния, позволяя тем самым следить за изменением концентрации мономерной формы хромофора в процессе агрегации. При этом соотношение сигнал-шум оставалось достаточно высоким, обеспечивая возможность корректной обработки корреляционной функции и определения динамики изменения гидродинамического радиуса рассеивающих частиц в процессе агрегации. Однако, поскольку по мере роста агрегированных частиц их форма все более заметно отклоняется от сферической, а полидисперсность системы возрастает со временем, точная оценка размеров частиц в суспензии агрегатов данным методом в работе не производилась.

2.3.3 Спектроскопия кругового дихроизма

КД спектры исследуемых растворов регистрировались на спектрометре кругового дихроизма Chirascan-Plus (Великобритания) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Измерения производились при постоянной температуре 21–22 °С и ширине щели монохроматора 2 - 3 нм с шагом в 1 нм.

Динамика изменения спектров поглощения и кругового дихроизма со временем исследовалась путем периодической записи обоих спектров с одного и того же образца. В промежутках между измерениями образцы хранились в пробирках из полиэтилентерефталата в темноте при комнатной температуре, а для регистрации спектров переносились в кварцевую кювету, предварительно промытую ацетоном, с целью предотвращения адсорбции агрегатов на стенках кюветы.

2.3.4 Оптическая и электронная микроскопия

Выделение фракции *J*-агрегатов для микроскопического исследования производилось путем центрифугирования взвеси при 8000 об/мин в течение 10 мин. Оптические микрофотографии продуктов агрегации были получены с использованием бинокулярного оптического микроскопа BS-702B с цифровой USB-камерой. Дополнительная программная обработка микрофотографий включала только в ряде случаев внесение масштабной шкалы и выделение наиболее значимых областей исходного снимка.

Электронные микрофотографии агрегированных частиц были получены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН при участии старшего научного сотрудника лаборатории электронной микроскопии Артемова В.В. на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D при ускоряющем напряжении 5 кВ и силе тока 90 пА. Приготовление образцов включало высушивание на воздухе аликвоты суспензии *J*-агрегатов объемом 50 мкл на графитовых подложках при комнатной температуре в течение 5-10 мин.

Все приводимые в данной работе количественные данные являются усредненными показаниями, как минимум, трех независимых измерений с учетом допустимой погрешности.

2.3.5 Методы компьютерной обработки данных и визуализации

Обработка спектральных и кинетических данных производилась в программе Origin 6.1. Данные ДРС обрабатывались специализированной программой DynaLS 2.0 (Photocor). Разложение комбинированных пиков на Гауссовы составляющие производилось с использованием программного пакета Fityk 0.9.8. Для создания структурных формул сложных органических соединений применялся редактор химических формул IsisDraw 2.5. 3D-визуализация модельных молекулярных структур и оптимизация их геометрии методами молекулярной динамики осуществлялась в программном пакете HyperChem 8.0.

Глава 3. Агрегационное поведение $H_2TФП$ и ряда его производных в водных и водно-органических солевых растворах с $pH < 1$

В данном разделе рассматриваются условия и механизмы формирования агрегатов различного типа на основе дипротонированных форм *мезо-арилзамещенных порфиринов* в водных и водно-ацетоновых солевых растворах с $pH < 1$, содержащих менее 5 % органического растворителя. Особое внимание уделяется взаимодействию дипротонированной формы порфиринов с различными анионами и влиянию природы аниона электролита на процесс самосборки надмолекулярных агрегатов *J*-типа.

3.1 Агрегационная неустойчивость дикатионной формы $H_4TФП^{2+}$ в водных средах: конкуренция процессов протонирования и агрегации

В отличие от своих водорастворимых производных, незамещенный $H_2TФП$ благодаря высокой липофильности проявляет более выраженную тенденцию к образованию слабо упорядоченных гомоассоциатов / агрегатов в полярных средах, преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий. Поскольку данный вид межмолекулярных сил, в отличие от ионного или водородного связывания, не обладает выраженной направленностью, формирующиеся агрегаты представляют собой беспорядочные плотные скопления отдельных мономеров и относятся к так называемым неспецифическим агрегатам. Спектральным проявлением данного процесса является значительное снижение экстинкции и увеличение полуширины пика в области полосы *Soret*, не сопровождающееся сдвигами положения максимумов поглощения в спектре, а также полное (реже частичное) тушение флуоресценции, характерной только для мономерной формы $H_2TФП$ (как нейтральной, так и дипротонированной). Процесс образования неспецифических агрегатов $H_2TФП$ в воде является обратимым и добавление органического растворителя или мицеллярного раствора неионогенного ПАВ (ТХ-100) к суспензии смещает агрегационное равновесие в сторону мономерной формы хромофора.

В случае внесения базового раствора $\text{H}_2\text{TФП}$ из ацетона в подкисленный водный раствор имеет место конкуренция двух процессов: ионизации и неспецифической агрегации. При этом сначала наблюдается образование светло-зеленого раствора, соответствующего дипротонированной форме $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$, который впоследствии постепенно обесцвечивается с образованием сильно рассеивающей свет коллоидной суспензии, содержащей скопления рыхлых аморфных частиц размером более 1 мкм. Типичная для процесса обесцвечивания раствора $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ динамика спектров поглощения показана на рисунке 11а. Рядом приведена микрофотография свежего образца неспецифических агрегатов $\text{H}_2\text{TФП}$, полученных в 0.1 М водном растворе H_2SO_4 (рисунок 11б) [207].

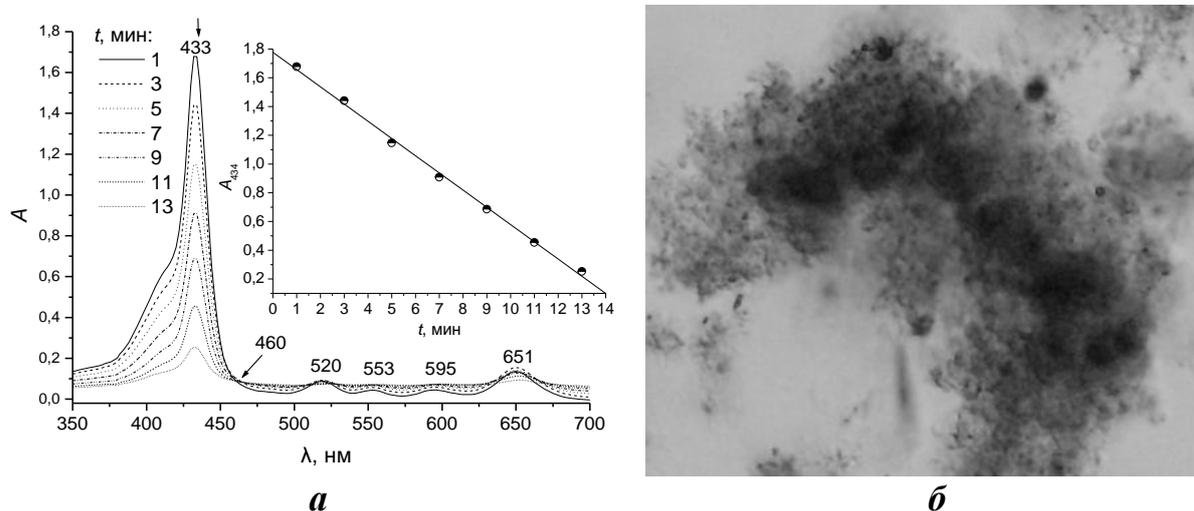


Рисунок 11. *а* – Кинетика неспецифической агрегации $\text{H}_2\text{TФП}$ в среде 0.15 М H_2SO_4 , $C_M(\text{H}_2\text{TФП}) = 4 \cdot 10^{-6}$ М; *б* – Микрофотография аморфной частицы неспецифических агрегатов $\text{H}_2\text{TФП}$ (x1000).

Описанный процесс протекает с одинаковой интенсивностью как на свету, так и в темноте, что, в совокупности с данными о его обратимости, подтверждает агрегационную природу обесцвечивания растворов $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ в сернокислой среде. При этом скорость обесцвечивания существенно зависит от величины рН, способствующей протонированию, ионной силы раствора, способствующей самоассоциации отдельных мономеров под действием гидрофобных сил, а также в значительной мере от природы аниона кислоты (подробнее об этом см. раздел 3.3). Как видно из графиков, приведенных

ниже, по мере снижения рН происходит стабилизация дипротонированной формы хромофора с $\lambda_{\text{фл}} = 665$ нм (рисунок 12а), в то время как с ростом ионной силы раствора закономерно снижается агрегационная устойчивость дикатионной формы $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ с $\lambda_B = 434$ нм в водной среде (рисунок 12б).

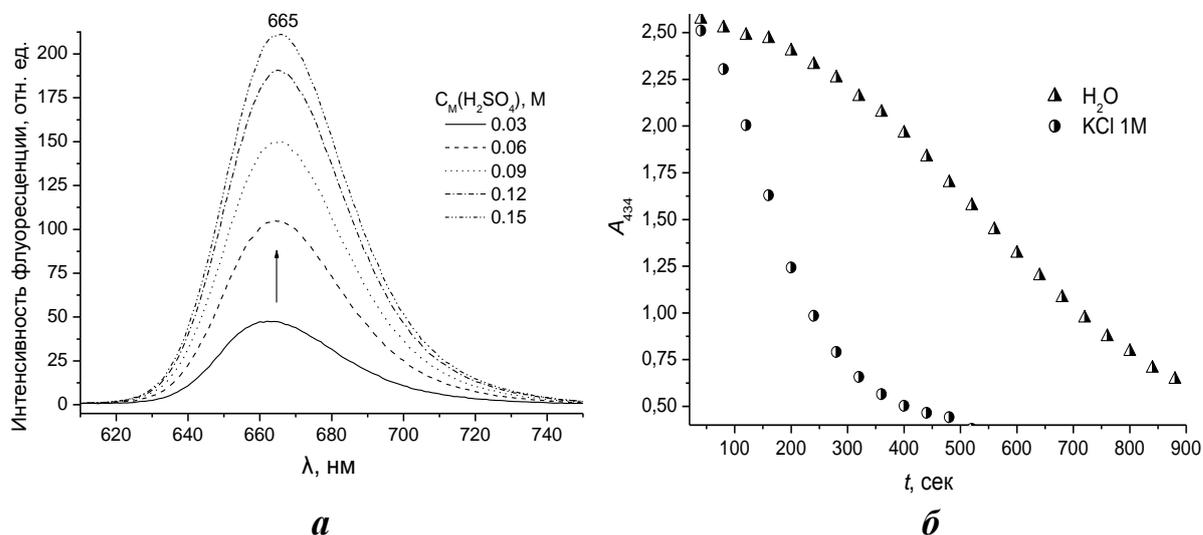


Рисунок 12. а – Спектры флуоресценции $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ в растворах H_2SO_4 различной концентрации; б – Кинетика неспецифической агрегации $\text{H}_2\text{TФП}$ при рН ~ 0.5 в растворах с различной ионной силой, $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{TФП}) = 6,5 \cdot 10^{-6}$ М.

При разложении на Гауссовы составляющие комбинированных спектров поглощения продуктов неспецифической агрегации $\text{H}_2\text{TФП}$ в водной среде обнаруживается присутствие равновесной мономерной формы $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ с $\lambda_B = 432$ нм, ответственной за остаточную флуоресценцию на рисунке 12а, а также присутствие агрегатов обоих типов ($\lambda_J = 454$ нм, $\lambda_H = 405$ нм) со значительной полушириной максимумов поглощения, свидетельствующей о слабой степени упорядоченности в расположении хромофоров (рисунок 13).

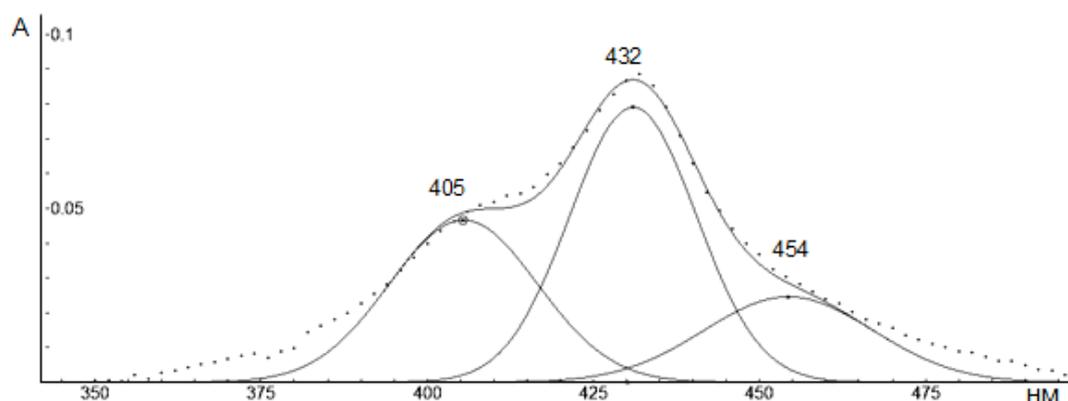


Рисунок 13. Разложение спектра поглощения неспецифических агрегатов $\text{H}_2\text{TФП}$ на Гауссовы компоненты (экспериментальная кривая дана пунктиром).

3.2 Закономерности формирования *J*-агрегатов на основе мезо-арилзамещенных порфиринов в солевых растворах с $pH < 1$

Варьирование параметров среды (pH , ионная сила) в широких пределах позволило установить, что при сохранении $pH < 1$ и повышении ионной силы раствора до 2 М для всех исследованных производных $H_2ТФП$ происходит преимущественное формирование агрегатов *J*-типа, характеризующихся батохромным смещением обеих полос поглощения относительно таковых для дипротонированной мономерной формы хромофора и практически полным тушением флуоресценции, обусловленным высокой эффективностью безызлучательной дезактивации в пределах супрамолекулярного ансамбля, и, как следствие, низкими временами жизни возбужденных электронных состояний [44-45]. На рисунке 14 для сравнения приведены спектры поглощения и флуоресценции основных форм существования $H_2ТКФП^{4-}$ в водном растворе.

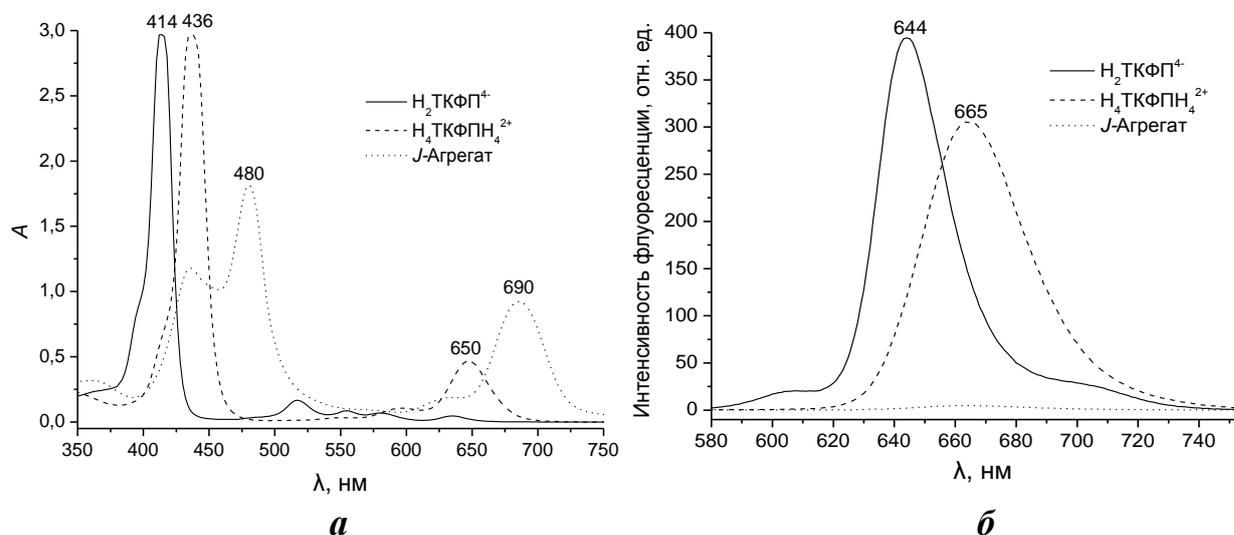


Рисунок 14. Электронные спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (*б*) для различных форм существования $H_2ТКФП^{4-}$ в водном растворе, $C_M(H_2ТКФП^{4-}) = 12$ мкМ, $\lambda_{ex} = 415$ нм.

Представленные на рисунке 14 данные для агрегированной формы $H_2ТКФП^{4-}$ соответствуют *J*-агрегатам, полученным в среде 2М H_2SO_4 в отсутствие посторонних электролитов. В отличие от аналогичных данных, приведенных в работах [22,137] для *J*-агрегатов $H_2ТКФП^{4-}$, полученных в среде соляной и азотной кислот, в нашем случае продукты самосборки

характеризуются более низкой степенью превращения мономерной формы в агрегат, однако при этом обладают значительно более выраженным батохромным сдвигом обеих полос поглощения, что указывает на меньшую величину межхромофорного расстояния и более плотную упаковку мономеров в структуре агрегата.

Для другого *мезо*-арилзамещенного порфирина – $H_2TGFП$, характерно образование агрегатов *J*-типа в относительно более мягких условиях ($pH > 0.5$, $I = 0.1 M$), что связано с повышенной основностью данного порфирина, имеющего электронодонорные заместители на периферии макроцикла. При этом направленность связывания между отдельными мономерами в обоих случаях обеспечивается за счет образования водородных связей между периферийными карбоксильными (H_2TKFP^{4-}) или гидроксильными ($H_2TGFП$) группами одной молекулы и дипротонированными атомами азота в центральной части макроцикла другой молекулы при непосредственном участии «мостиковых» противоионов.

В случае гидрофобного $H_2TGFП$, лишенного полярных заместителей, оптимальной средой для самосборки агрегатов *J*-типа является $0.35 M$ раствор HNO_3 , в то время как в среде серной кислоты формирование *J*-агрегатов не наблюдается даже при очень низких значениях $pH < 0$ и высокой ионной силе, что, по-видимому, связано с различным влиянием природы аниона на процесс самосборки *J*-агрегатов на основе $H_2TGFП$, более подробно обсуждаемом в разделе 3.3 настоящей Главы. В присутствии электролита для $H_2TGFП$ наблюдается тенденция к образованию *J*-агрегатов, причем степень превращения мономерной формы хромофора в агрегированную закономерно увеличивается с ростом концентрации соли в растворе (рисунок 15а). Полученные агрегаты находятся в равновесии с дипротонированной мономерной формой хромофора, что является причиной остаточной флуоресценции продуктов самосборки. Кроме того, в спектрах поглощения агрегированной формы хромофора присутствует коротковолновый максимум в области $\lambda_B = 404$ нм, также соответствующий экситонной полосе *J*-агрегата.

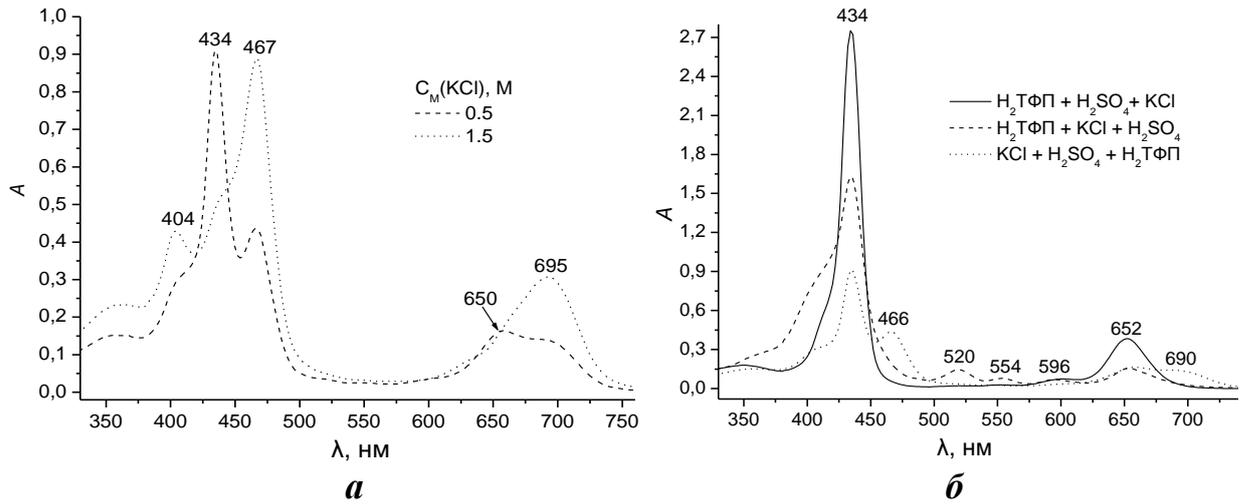


Рисунок 15. Сравнение спектров поглощения H₂TФП в растворах KCl с $pH < 0.5$: *а* – при различной ионной силе раствора, $C_M(\text{H}_2\text{TФП}) = 5 \cdot 10^{-6}$ М; *б* – при различном порядке смешивания реагентов, $C_M(\text{H}_2\text{TФП}) = 10^{-5}$ М.

Помимо кислотности, ионной силы и солевого состава среды, большое влияние на агрегационное поведение H₂TФП и его производных в водных и водно-органических солевых растворах оказывает порядок смешивания реагентов. Так, внесение базового раствора H₂TФП в солевой раствор с высокой ионной силой приводит к быстрому протеканию неспецифической агрегации, а последующее подкисление раствора приводит лишь к частичному дипротонированию остаточных мономеров. Добавление H₂TФП к водному раствору серной кислоты приводит к дипротонированию с последующим обесцвечиванием за счет неспецифической агрегации (см. раздел 3.1). И только впрыскивание базового раствора H₂TФП в заранее подготовленную смесь кислоты и соли обеспечивает быстрое формирование *J*-агрегатов в системе (рисунок 15б). Данный эффект объясняется в рамках кинетических представлений о механизме формирования *J*-агрегатов в водной среде [152,167,80]. В последнем случае локальная концентрация дипротонированных мономеров H₄TФП²⁺ (или их ионных пар с соответствующими анионами), являющихся тектонами для самосборки *J*-агрегатов, существенно выше, чем в первых двух случаях, поэтому лимитирующая стадия нуклеации критических зародышей новой фазы в этом

случае протекает быстрее и позволяет сразу перейти к автокаталитическому росту. Кроме того, в случае изначального образования неспецифических агрегатов на базе свободного основания $\text{H}_2\text{TФП}$, потенциально возможный процесс последующего образования агрегатов J -типа осложняется необходимостью перестройки уже существующих слабо упорядоченных ассоциатов, что, очевидно, требует дополнительных энергетических затрат и с термодинамических позиций не является оправданным.

Аналогичное поведение в водно-органических солевых растворах было отмечено для $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ и $\text{H}_2\text{ТПФП}^{4+}$, дипротонированные формы которых также является катионными. Таким образом, описанная выше методика позволяет получить J -агрегаты для ряда гидрофобных и амфифильных порфиринов в водных и водно-органических средах с высокой кислотностью и ионной силой раствора. Недостатками данной методики по сравнению с другими, в частности, описанными в Главе 4, являются чересчур жесткие условия среды и присутствие значительного количества остаточного мономера в растворе, что затрудняет дальнейшее исследование фотофизических свойств полученных J -агрегатов в водных средах, а также ограничивает потенциальные области их применения. В частности, электронно-микроскопическое исследование морфологических характеристик полученных образцов произвести не удалось по причине мешающего влияния быстро кристаллизующегося электролита, а попытка обессоливания образцов посредством диализа привела к нарушению их структуры вплоть до полной перестройки в неспецифические агрегаты при достижении значений рН, близких к нейтральным.

По данным оптической микроскопии, продукты седиментации агрегированной фазы $\text{H}_2\text{TФП}$, которые удалось отделить от раствора центрифугированием, представляют собой рыхлые скопления аморфных частиц. Все образцы полученных агрегатов при условии хранения в исходном растворе устойчиво сохраняли свои морфологические и спектральные свойства на протяжении нескольких месяцев.

3.3 Влияние природы аниона на процесс агрегации $H_2TФП$ и $H_2TKФП^{4-}$ в водно-органических солевых растворах с $pH < 1$

Поскольку в сильнокислой среде дипротонированные формы $H_4TФП^{2+}$ и $H_4TKФПН_4^{2+}$ представляют собой дикатионы, способные к образованию ионных пар с различными анионами, а также молекулярных комплексов с донорными группами ряда соединений, можно ожидать, что строительными блоками при самосборке надмолекулярных структур (и в частности, *J*-агрегатов) на основе дикатионных форм указанных порфиринов будут служить именно ионные пары типа $H_4TФП^{2+} \cdot 2X^-$, где X^- соответствует одноосновному аниону кислотного остатка. При этом соседние хромофоры в составе агрегатов окажутся связанными мостиковыми ионными и / или водородными связями, опосредованными анионом. Очевидно, что в данном случае геометрические параметры, ионный радиус и заряд аниона, а также его степень гидратации, будут оказывать существенное влияние на структуру и стабильность надмолекулярного ансамбля *J*-типа и его фотофизические свойства, определяя величину межхромофорного расстояния и энергии диполь-дипольного взаимодействия между соседними мономерами в составе агрегата. Изменение данных параметров известным образом отражается на спектрах поглощения исследуемых систем (см. раздел 1.1.1) и является причиной зависимости их спектральных параметров от природы противоиона.

На рисунке 16 сопоставлены спектры поглощения $H_2TФП$ в водных растворах различных кислот при $pH < 0.5$. В присутствии хлорид-ионов наблюдается стабилизация дипротонированной формы хромофора $H_4TФП^{2+}$ с максимумами поглощения при $\lambda_B = 434$ нм и $\lambda_Q = 650$ нм и частичное формирование *J*-агрегатов, отличающихся батохромным смещением обоих максимумов. В среде нитрат-аниона также частично происходит образование *J*-агрегатов, однако, наряду с этим, в растворе присутствуют неспецифические агрегаты, что проявляется сильным уширением обеих полос поглощения. В 0.5 М растворе хлорной кислоты тенденция к образованию *J*-агрегатов выражена наиболее четко, в то время как

двухзарядные сульфат-анионы с аналогичной геометрией, напротив, полностью препятствуют формированию *J*-агрегатов даже в самых жестких условиях и способствуют дестабилизации мономерной дипротонированной формы хромофора за счет образования неупорядоченных неспецифических агрегатов.

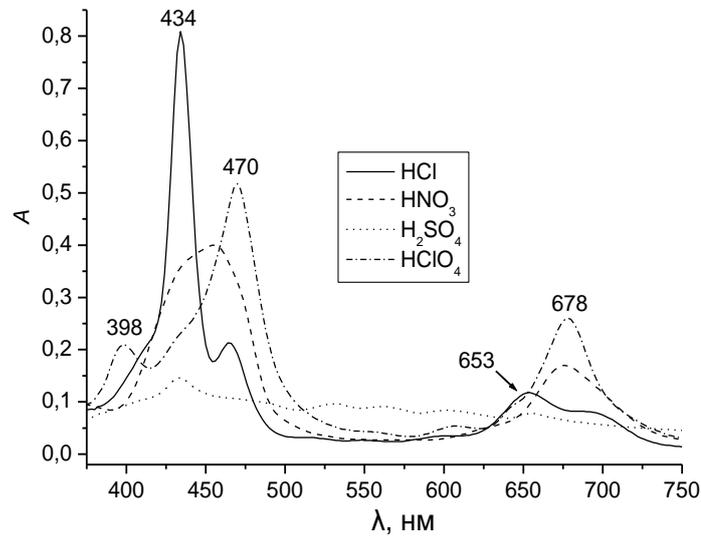


Рисунок 16. Спектры поглощения H_2TFP в растворах различных кислот при pH 0.2.

Вероятной причиной наблюдаемых различий является двойной заряд сульфат-иона, который в составе ионной пары $H_4TFP^{2+} \cdot 2SO_4^{2-}$ образует заряженную частицу, не способную к дальнейшей ассоциации с такими же частицами по причине электростатического отталкивания. Образование стабильной электронейтральной ионной пары с одним сульфат-анионом не является возможным по причине пространственного разделения катионных сайтов связывания порфирина плоскостью макроцикла. Данный эффект также может объясняться не только структурными и зарядовыми параметрами анионных субстратов, но и их взаимодействием с растворителем, в частности, степенью сольватации и хаотропными свойствами. Так, неспецифическая агрегация гидрофобного H_2TFP в присутствии сульфат-ионов хорошо согласуется с положением последних в лиотропном ряду анионов [139].

Помимо создания сильноокислой среды, добавление низкомолекулярных электролитов также способствует самосборке агрегатов *J*-типа на основе $\text{H}_2\text{TФП}$ и $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$, одновременно повышая вероятность образования ионных пар в растворе, обеспечивая эффективное экранирование зарядов на соседних макроциклах и увеличение вклада гидрофобных взаимодействий в стабилизацию структуры *J*-агрегатов. При этом природа аниона электролита также играет определяющую роль в процессе самосборки надмолекулярных ассоциатов, что позволяет предположить участие ионных пар состава $\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot 2\text{X}^-$ в качестве тектонов при самосборке агрегатов *J*-типа в указанных условиях. Различное влияние природы аниона на процесс самосборки агрегатов на основе различных производных $\text{H}_2\text{TФП}$ с одинаковым строением центральной части макроциклического рецептора подтверждает участие периферийных заместителей в направленном формировании и стабилизации структуры надмолекулярных агрегатов за счет ионного и / или водородного связывания, а также существенное влияние величины ГЛБ хромофора на его агрегационное поведение в сильноокислых водных растворах различных электролитов. Так, наличие четырехполосной формы спектра поглощения $\text{H}_2\text{TФП}$ в красной области спектра в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ свидетельствует о том, что в данной среде преобладает тенденция свободного нейтрального мономера к неспецифической агрегации, приводящая к депротонированию дикатионной формы $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$ и обесцвечиванию раствора, описанным в разделе 3.1 (рисунок 17а). Причиной этого может служить описанная выше неустойчивость ионных пар с участием сульфат-аниона, а также сильное коагулирующее действие последнего в сочетании с выраженной тенденцией гидрофобного хромофора к самоассоциации в полярной среде. При тех же условиях амфифильный водорастворимый $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ существует в мономерной дипротонированной форме $\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+}$ с $\lambda_B = 438$ нм и $\lambda_Q = 652$ нм, в то время как в системе HCl / NaCl при тех же значениях кислотности и ионной силы он образует ионную пару состава $\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+} \cdot 2\text{X}^-$ с $\lambda_B = 418$ нм и $\lambda_Q = 663$ нм (рисунок 17б). В

среде с нитрат-ионами $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ легко образует J -агрегаты на основе ионных пар, что согласуется с данными работ [22,137]. Для гидрофобного $\text{H}_2\text{ТФП}$ в аналогичных условиях образование ионной пары с галогенид-анионами приводит к быстрому и эффективному формированию J -агрегатов на их основе, а взаимодействие с нитрат-анионом, как и в растворе азотной кислоты в отсутствие электролита, приводит к образованию смеси J -и H -агрегатов (рисунок 17а) [208].

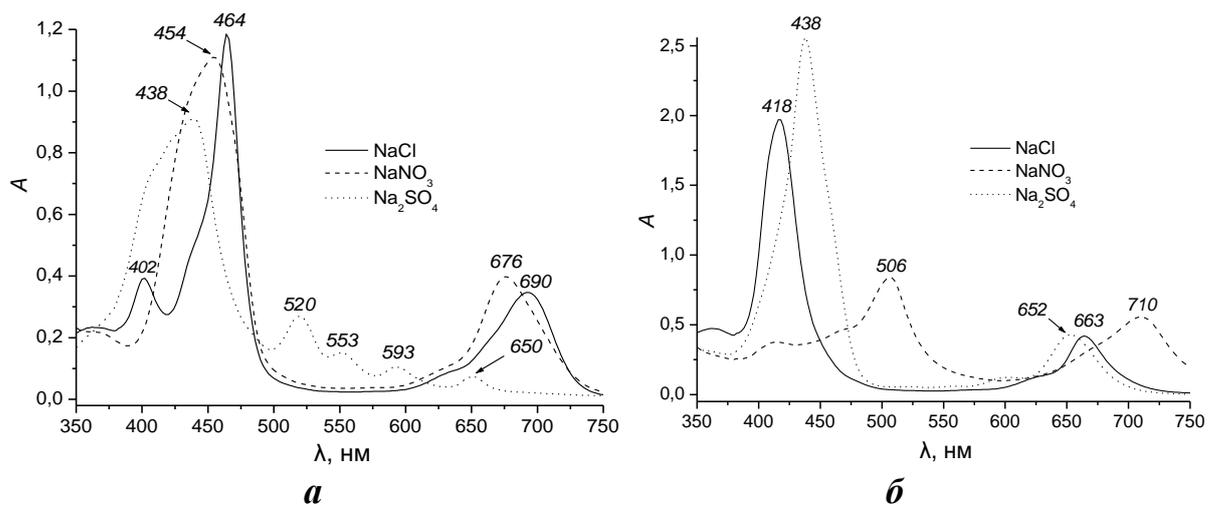


Рисунок 17. Сравнение электронных спектров поглощения $\text{H}_2\text{ТФП}$ (а) и $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ (б) в подкисленных водных растворах различных солей с $\text{pH} < 0.5$, $I = 2 \text{ M}$.

Таким образом, агрегационная устойчивость дипротонированных форм $\text{H}_2\text{ТФП}$ и его производных в водных и водно-органических солевых растворах с $\text{pH} \sim 0.5$ и $I \sim 2 \text{ M}$ определяется природой аниона электролита и ГЛБ хромофора, что позволяет контролировать их агрегационное состояние в растворе и обеспечивать управляемую самосборку надмолекулярных агрегатов на их основе. Из приведенных в данной Главе результатов также можно заключить, что для формирования устойчивых ионных пар с участием дипротонированных форм мезо-арилзамещенных порфиринов необходимо присутствие однозарядных противоионов, а самосборка J -агрегатов на основе указанных ионных пар происходит в сравнительно жестких условиях среды ($\text{pH} < 1$, $I > 1 \text{ M}$), существенно ограничивающих круг потенциальных областей применения получаемых структур.

Глава 4. Агрегационное поведение $H_2TФП$ и ряда его производных в водных растворах различных ПАВ

В данной главе рассматривается взаимодействие порфиринов с водными растворами катионных (ЦТАБ), анионных (ДСН, АОТ) и неионогенных (ТХ-100) детергентов при различных значениях рН и концентрациях ПАВ. Особое внимание уделяется природе межмолекулярных сил в комплексах порфирин-ПАВ, а также формированию гибридных ионных ассоциатов и *J*-агрегатов на основе дипротонированных форм ряда *мезо*-арилзамещенных порфиринов в предмицеллярных водных растворах анионных ПАВ.

4.1 Протолитические равновесия *мезо*-арилзамещенных порфиринов в мицеллярных водных растворах различных ПАВ

В нейтральных мицеллярных растворах различных ПАВ форма спектров поглощения всех изученных производных $H_2TФП$ соответствует свободному порфириновому основанию, причем наибольшее значение коэффициента экстинкции наблюдается для солюбилизированной формы мономера в мицеллах неионогенного ТХ-100 (рисунок 18а). При этом для водорастворимых порфиринов связывание с мицеллами ПАВ проявляется небольшим батохромным сдвигом максимумов поглощения (на 4 – 6 нм в полосе $Соре$ для $H_2TKФП^{4-}$) относительно свободной мономерной формы хромофора в водном растворе. Нейтральные липофильные ($H_2TФП$) и амфифильные ($H_2TГФП$) порфирины в домицеллярных водных растворах ПАВ существуют в форме неспецифических агрегатов с широкой полосой поглощения и низкой экстинкцией, образованных преимущественно под действием гидрофобных сил. Вблизи ККМ ПАВ для всех указанных порфиринов наблюдается переход к мономерной форме, причем для противоположно заряженных пар порфирин-ПАВ, в соответствии со спектральными данными, имеет место небольшое снижение величины ККМ ПАВ в присутствии красителя, в то время как для неионогенного ТХ-100 присутствие порфиринов практически не изменяет ККМ (рисунок 18б) [207].

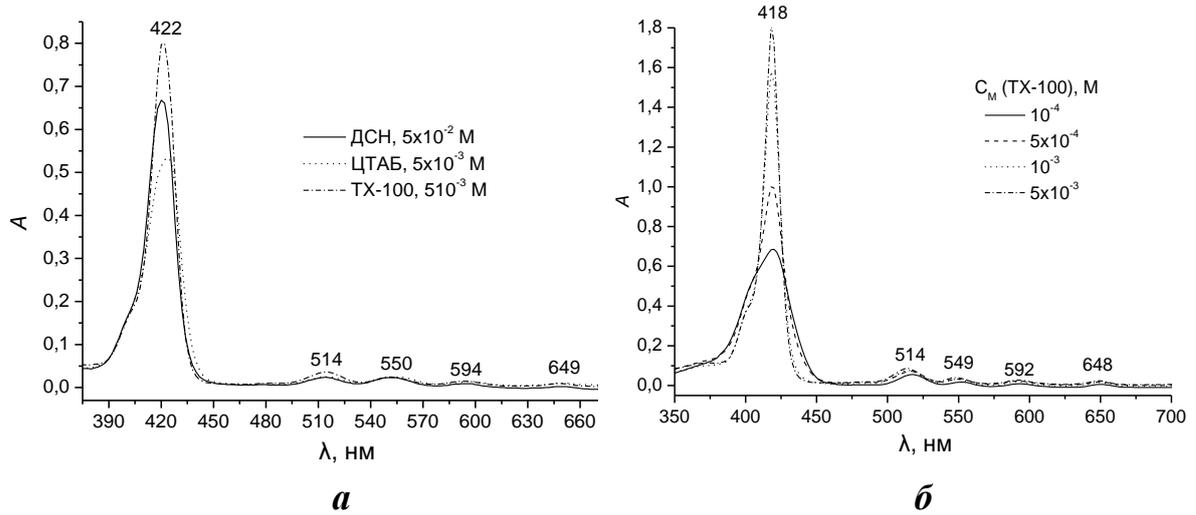


Рисунок 18. Спектры поглощения Н₂ТФП: *а* – в мицеллярных водных растворах ПАВ при рН 6.5; *б* – в растворах ТХ-100 различной концентрации, С_М(Н₂ТФП) = 3 мкМ.

При подкислении мицеллярных растворов, содержащих порфирины, до рН 1–2, только анионные ПАВ (ДСН и АОТ) обеспечивают возможность дипротонирования центральных атомов азота в составе макроциклов с образованием дикатионных форм хромофоров с $\lambda_B = 438$ нм и $\lambda_Q = 654$ нм, в то время как мицеллярные растворы ЦТАБ и ТХ-100 солюбилизируют мономерную форму свободного порфиринового основания с $\lambda_B = 418$ нм (рисунок 19). Это различие связано, в первую очередь, с различными областями локализации хромофоров в мицеллярных системах, а также с существенным отличием локальных значений рН в приповерхностном слое мицелл. Так, в случае анионных ПАВ имеет место преимущественная стабилизация дикатионной формы порфиринов в приповерхностном слое мицелл, отличающимся низким локальным значением рН за счет повышенной концентрации протонов в адсорбционном слое [193]. Для катионных и, в особенности, для неионогенных ПАВ характерна в большей степени солюбилизация нейтральной формы хромофора под действием гидрофобных сил во внутримицеллярной среде с низкой диэлектрической проницаемостью, что подтверждается высокими коэффициентами экстинкции и малой полушириной полос поглощения всех изученных порфиринов в мицеллярном растворе ТХ-100, наблюдаемыми также в среде неполярных растворителей.

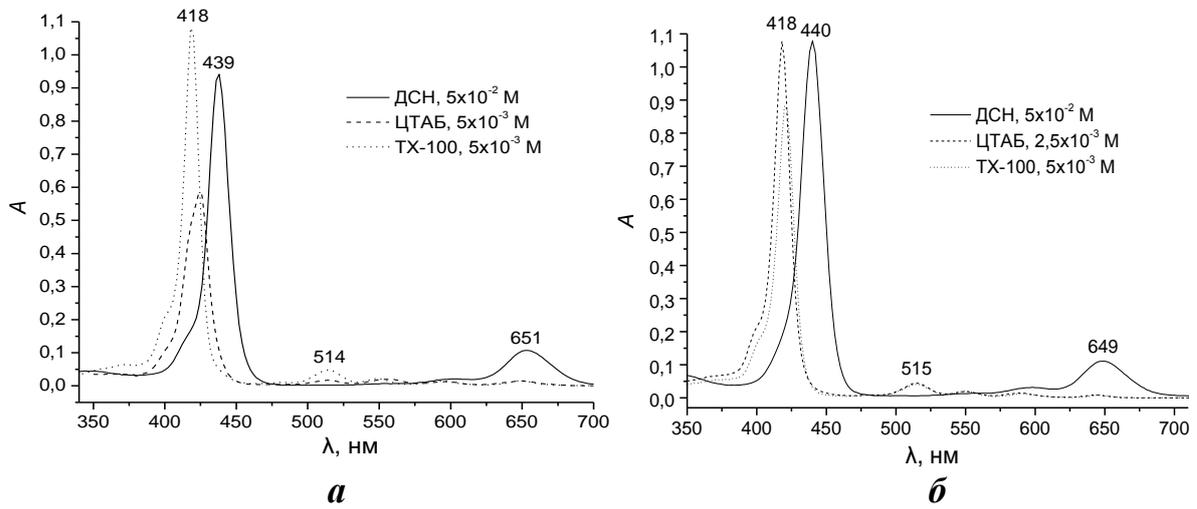


Рисунок 19. Спектры поглощения H_2TFP (*a*) и $\text{H}_2\text{TKFP}^{4-}$ (*б*) в мицеллярных водных растворах различных ПАВ при pH 1.5, $C_{\text{порф}} = 3.5$ мкМ.

Для большинства порфиринов наблюдается также депротонирование в процессе сольubilизации мономеров из подкисленного водного раствора в мицеллы TX-100, объясняющееся большими затратами свободной энергии на перенос дикатионной сольватированной формы хромофора в неполярную среду, которую представляет собой гидрофобное ядро мицеллы. При этом дальнейшее понижение pH раствора не изменяет формы существования порфирина, защищенного от контакта с протонами в мицеллярной фазе. Исключением среди всех исследованных порфиринов является $\text{H}_2\text{TGFП}$, для которого, согласно данным авторов работы [135], характерна локализация в полиоксиэтиленовом слое вблизи поверхности мицелл TX-100 за счет образования водородных связей с участием периферийных гидроксильных групп, что обеспечивает возможность стабилизации дипротонированной формы хромофора и агрегатов на ее основе в присутствии мицеллярного раствора TX-100.

Помимо этого, при внесении водной суспензии H_2TFP , содержащей неспецифические агрегаты, в мицеллярный раствор TX-100, происходит их разрушение в результате сольubilизации мономерной формы свободного порфиринового основания, сопровождающееся ростом экстинкции в области полосы Соре мономерной формы хромофора с $\lambda_{\text{B}} = 418$ нм и интенсивности соответствующей полосы флуоресценции с $\lambda_{\text{фл}} = 651$ нм (рисунок 20).

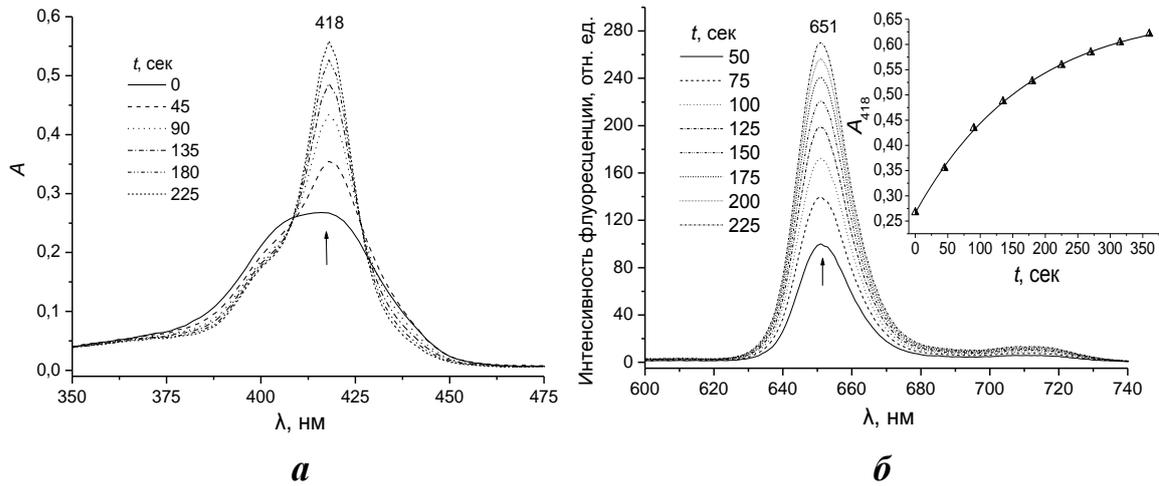


Рисунок 20. Изменение спектров поглощения (*а*) и флуоресценции (*б*) $\text{H}_2\text{TФП}$ при солюбилизации в мицеллах ТХ-100. $C_{\text{ПАВ}} = 10 \text{ мМ}$, $C_{\text{M}} (\text{H}_2\text{TФП}) = 3.5 \text{ мкМ}$.

4.2 Формирование *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{TФП}$ в предмицеллярных водных растворах ДСН при $\text{pH} < 1$

В домицеллярной области концентраций для нейтральных водных растворов всех исследованных ПАВ спектры поглощения порфиринов соответствуют таковым для водных растворов, не содержащих детергента, что подтверждает отсутствие взаимодействия свободного порфиринового основания с молекулярной формой ПАВ. Этот же вывод подтверждается и данными флуориметрии, свидетельствующими о монотонной зависимости интенсивности флуоресценции, свойственной мономерной форме $\text{H}_2\text{TФП}$, от концентрации ПАВ с резким скачком в области ККМ (рисунок 21).

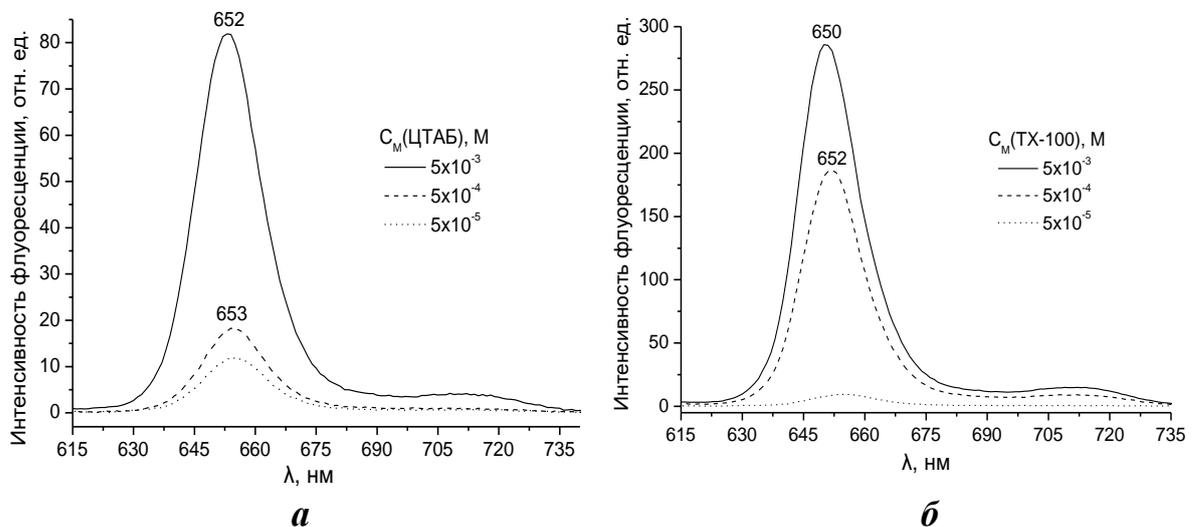


Рисунок 21. Спектры флуоресценции $\text{H}_2\text{TФП}$ в растворах ЦТАБ (*а*) и ТХ-100 (*б*) при различных концентрациях детергентов.

Однако, в подкисленных водных растворах анионных ПАВ (ДСН и АОТ) имеет место нелинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ПАВ с характерным для всех исследованных производных $H_2TФП$ тушением флуоресценции в диапазоне концентраций детергента $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ М (рисунок 22), сопровождающееся видимым изменением цвета и степени прозрачности исходного раствора.

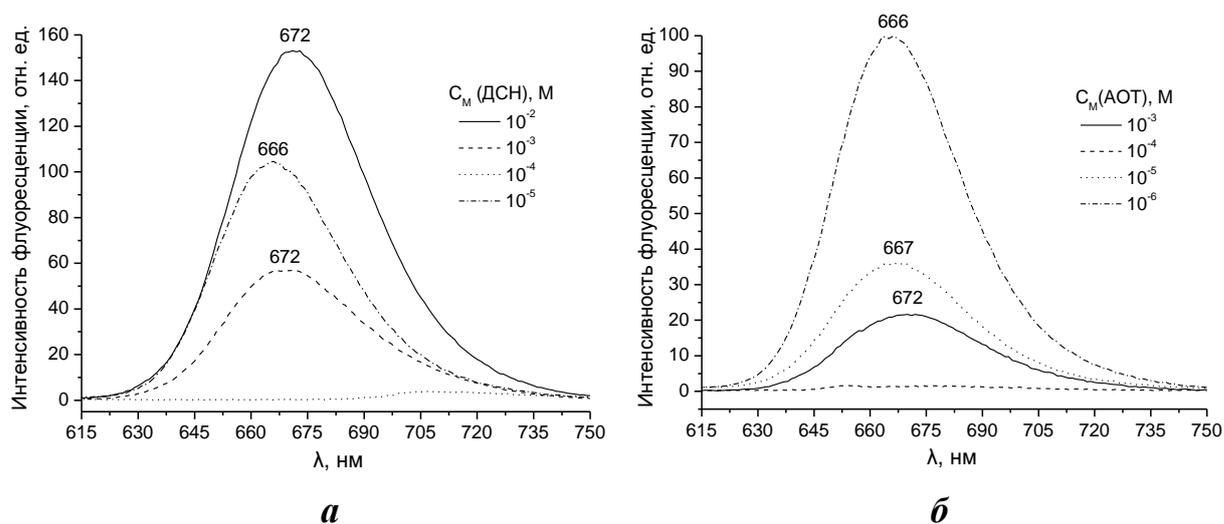


Рисунок 22. Спектры флуоресценции $H_2TФП$ в растворах ДСН (а) и АОТ (б) при различных концентрациях детергентов, $C_M(H_2TФП) = 4$ мкМ.

Данный диапазон концентраций детергентов формально соответствует домицеллярной области для нейтральных водных растворов [191], однако, учитывая влияние ионной силы, создаваемой при подкислении раствора детергента до $pH \sim 0.55$ и составляющей 0.45 М, на величину ККМ анионных ПАВ [189,193], данный диапазон правильнее будет отнести уже к предмицеллярной области. Так, в справочной литературе [190] приводится значение ККМ для ДСН на уровне $5 \cdot 10^{-4}$ М в среде 0.5 М NaCl. Поскольку для предмицеллярных растворов ПАВ характерно образование различных по составу гомоассоциатов (предмицеллярных агрегатов), состоящих из молекул ПАВ [189], можно предположить участие данных надмолекулярных структур в формировании гибридных ионных ассоциатов с дикатионной формой порфиринов в указанной узкой области концентраций. Это предположение подтверждается также отсутствием признаков взаимодействия порфиринов с одиночными молекулами ПАВ в домицеллярных растворах.

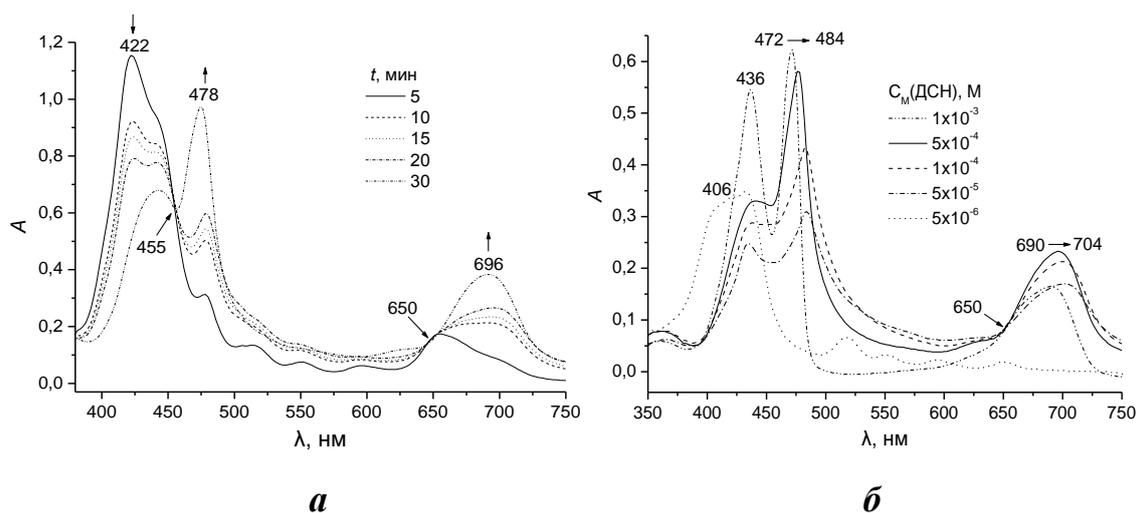


Рисунок 23. Зависимость формы спектров поглощения $\text{H}_2\text{TФП}$ в растворе ДСН: **а** – от времени при $C_{\text{ДСН}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; **б** – от концентрации ПАВ, $C_{\text{М}}$ ($\text{H}_2\text{TФП}$) = 4 мкМ.

Как видно из спектров поглощения, приведенных на рисунке 23, при внесении базового раствора $\text{H}_2\text{TФП}$ в предмицеллярные водные растворы ДСН с $\text{pH} \sim 0.5$ наблюдается постепенное батохромное смещение обеих полос поглощения дипротонированной формы хромофора с четкими изобестическими токами на графике, соответствующее процессу формирования J -агрегатов порфирина или, в данном случае, ионных ассоциатов порфирина-ПАВ J -типа. Следует отметить, что в данном случае природа аниона кислоты не оказывает существенного влияния на структуру и спектральные параметры продуктов самосборки, что позволяет предположить участие не противоионов, а малых агрегатов (в частности, короткоживущих димеров [209]) анионных ПАВ в качестве мостиковых фрагментов между отдельными хромофорами в структуре лестничного надмолекулярного ансамбля J -типа. Ионное связывание между полярными сульфогруппами ПАВ и дипротонированной формой макроцикла-рецептора способствует сближению соседних мономеров на расстояние, достаточное для проявления диполь-дипольных взаимодействий между их ароматическими системами. На рисунке 24 показаны возможные структуры фрагментов описанных ионных ассоциатов порфирина-ПАВ с участием ДСН [207].

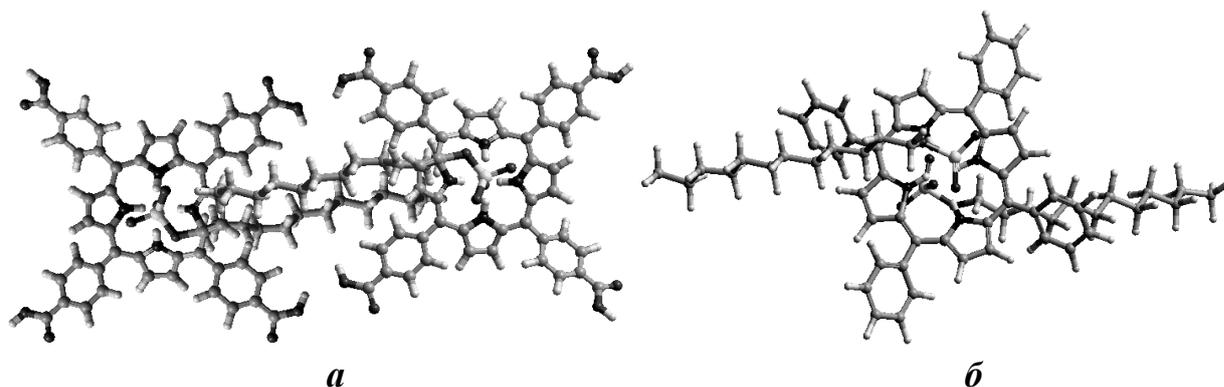


Рисунок 24. Предполагаемые молекулярные структуры *J*-димера $\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+}$ с участием димера ДСН (*a*) и ионного ассоциата состава $\text{H}_4\text{ТФП}^{2+} \cdot 2\text{ДСН}^-$ (*б*).

По данным ДРС, размеры ионных ассоциатов состава $n \text{H}_4\text{ТФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ в свежеприготовленном растворе составляют порядка сотен нанометров, однако со временем они достигают микронных размеров и, по данным оптической микроскопии, представляют собой вытянутые анизотропные частицы (Рисунок 25*a*). УЗ-диспергирование полученной суспензии агрегатов позволило снизить средний размер частиц до нескольких сотен нанометров, однако более мелких частиц получить не удалось. Методом электронной микроскопии было установлено, что высушенные частицы ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{ТФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ образованы стержневидными структурами длиной в несколько микрон и толщиной в несколько сотен нанометров (Рисунок 25 *б, в*) [207].

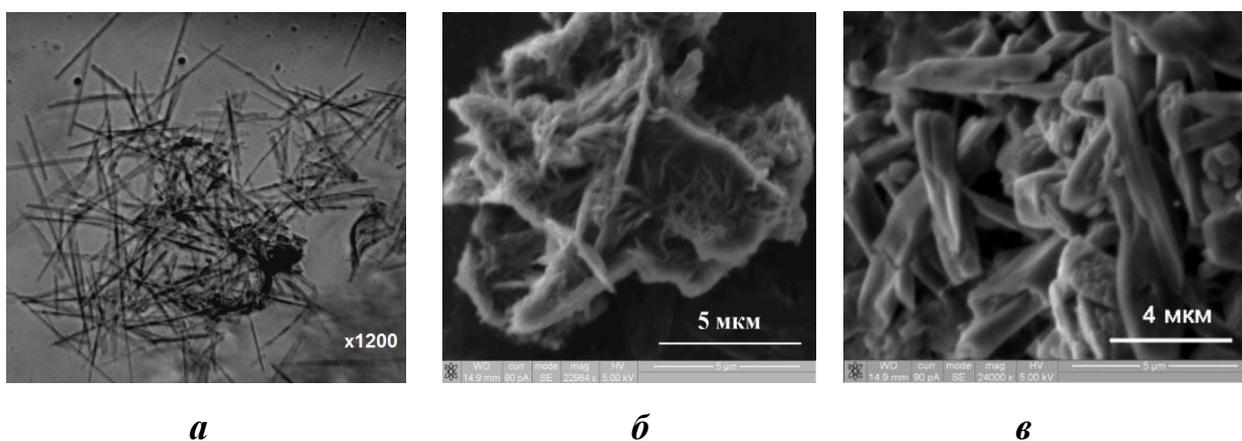
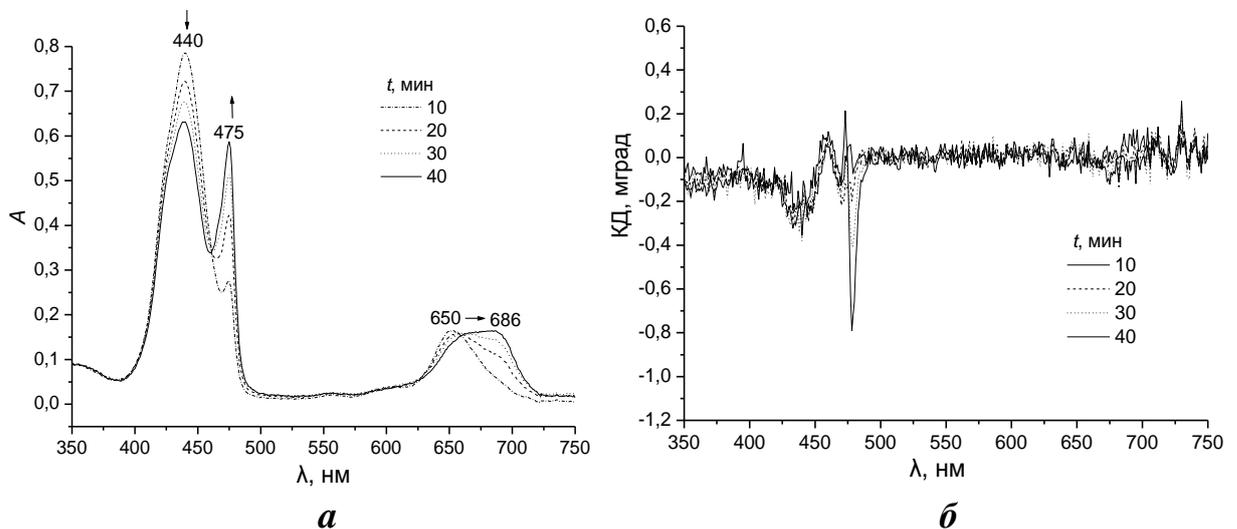


Рисунок 25. Оптическая (*a*) и электронные (*б, в*) микрофотографии частиц ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{ТФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$, высушенных на воздухе.

Для ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ также было обнаружено интенсивное экситонное расщепление в спектрах КД в области характеристических полос поглощения J -агрегатов хромофора, которое для J -агрегатов $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ является результатом резонансного взаимодействия в системе пространственно-сближенных симметричных хромофоров с асимметричным расположением векторов дипольных моментов и относится к так называемой 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 [32,110,128], необходимо было оценить вклад указанных компонентов в полученные спектры. Проведенный с этой целью синхронный мониторинг спектров поглощения и КД в процессе образования ассоциатов $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ 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 26). Это подтверждает основной вклад анизотропного светорассеяния и линейной поляризации в возникновение КД сигнала в этих системах, содержащих анизотропные частицы микронных размеров [207].



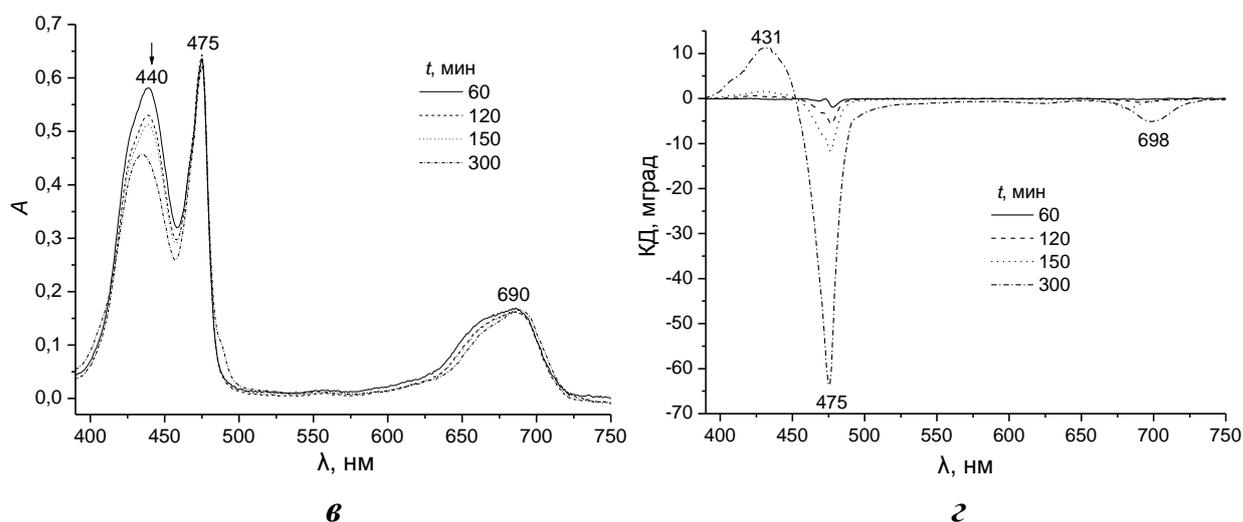


Рисунок 26. Динамика изменения спектров поглощения (*а, в*) и кругового дихроизма (*б, г*) в процессе формирования и роста ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{ТФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$.

В связи с этим необходимо избегать упрощенной интерпретации наличия сигналов в спектрах КД как однозначного указателя на присутствие асимметричных (в частности, геликоидальных) мотивов в структуре надмолекулярных ансамблей симметричных хромофоров и сопоставлять динамику изменения спектров поглощения и КД с данными о размерах и форме агрегированных частиц в суспензии.

4.3 Формирование *J*-агрегатов на основе других *мезо*-арилзамещенных порфиринов и ПАВ в предмицеллярных водных растворах при $\text{pH} < 1$

Помимо $\text{H}_2\text{ТФП}$, самосборка ионных ассоциатов *J*-типа с участием анионных ПАВ наблюдалась и в случае других порфиринов, образующих дикатионные формы в кислой среде, таких как $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4+}$ (рисунок 27) и $\text{H}_2\text{ТГФП}$, что указывает на преимущественно ионный механизм самосборки гетероассоциатов порфирин-ПАВ в данных условиях. При этом диапазон концентраций ПАВ, в котором наблюдается тушение флуоресценции и происходит самосборка *J*-агрегатов, одинаков для всех исследованных в данной работе порфиринов, что подтверждает универсальность механизма их самосборки с участием предмицеллярных агрегатов ПАВ [210].

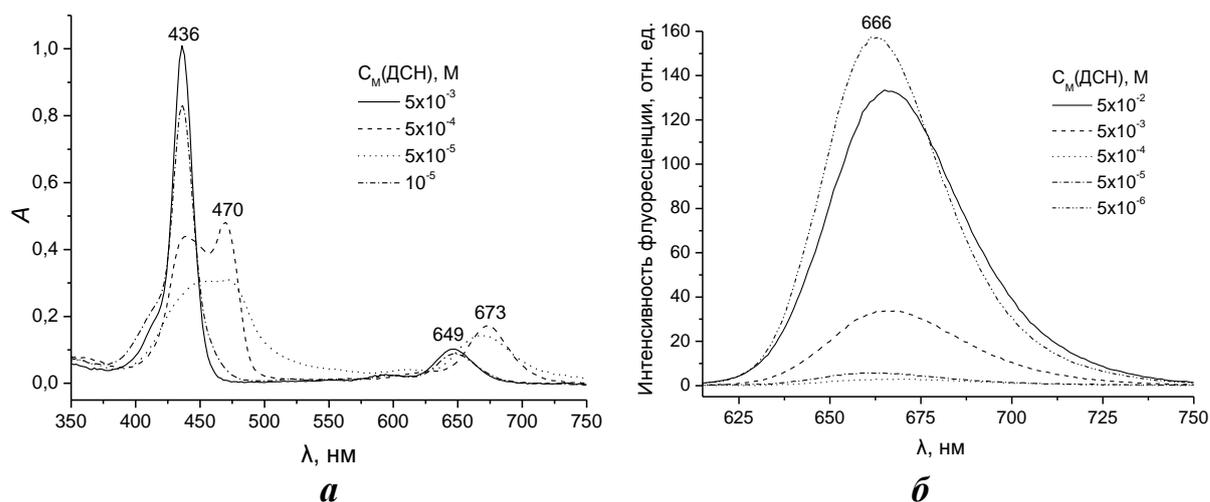


Рисунок 27. Зависимость спектров поглощения (*а*) и флуоресценции (*б*) $\text{H}_2\text{TKFP}^{4-}$ от концентрации ДСН в водном растворе при рН 0.75, $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{TKFP}^{4-}) = 3.5 \text{ мкМ}$.

Другим подтверждением универсальности предложенного механизма самосборки является формирование *J*-агрегатов на базе дипротонированных форм $\text{H}_2\text{TФП}$ и его производных в присутствии другого анионного ПАВ – АОТ, также сохраняющего ионизованную форму при низких значениях рН за счет присутствия ионогенных сульфонатных групп. Диапазон концентраций АОТ, в котором происходит самосборка ионных ассоциатов *J*-типа, также соответствует предмицеллярной области концентраций для растворов с высокой ионной силой. Максимум агрегации порфиринов наблюдается при $C_{\text{АОТ}} = 10^{-4} \text{ М}$, что хорошо согласуется с разностью значений ККМ для АОТ и ДСН. В связи с этим, по аналогии с ДСН, можно предположить участие предмицеллярных агрегатов АОТ в стабилизации структуры ионных ассоциатов. На рисунке 28*а* показана одна из возможных структур фрагмента ионного ассоциата *J*-типа состава $n\text{H}_4\text{TФП}^{6+} \cdot m\text{АОТ}^-$ [211].

В отличие от описанных выше ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$, имеющих трубчатую форму и демонстрирующих со временем интенсивные сигналы в спектрах КД, ионные ассоциаты порфирин-ПАВ на основе других производных ТФП обладают преимущественно аморфной структурой и не имеют выраженной анизотропии, поэтому не обнаруживают экситонных полос в спектрах КД, что подтверждает основной

вклад дифференциального светорассеяния в возникновение КД-сигнала. Так, на рисунке 28б показана оптическая микрофотография ионных ассоциатов состава $n\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$, представляющих собой рыхлые скопления аморфных частиц с развитой удельной поверхностью [210].

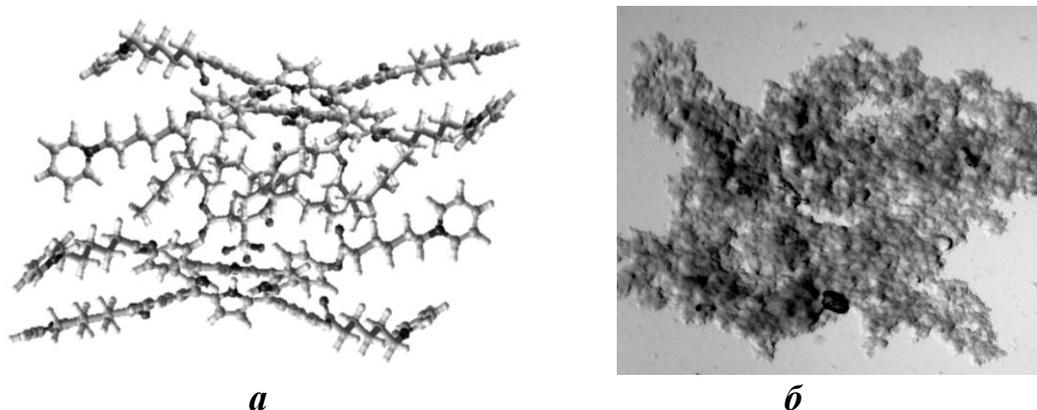


Рисунок 28. *а* – Фрагмент структуры димера $n\text{H}_4\text{ТПФП}^{6+}$ с двумя молекулами АОТ; *б* – оптическая микрофотография частицы ионного ассоциата $n\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ (x1200).

Особым случаем является самосборка *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТПФП}^{4+}$ – катионного амфифильного порфирина, представляющего собой сложный эфир 5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфирина и капроновой кислоты с терминальной пиридиновой группой. Для данного порфирина в среде предмицеллярных анионных ПАВ также удалось получить *J*-агрегаты на основе дипротонированной формы, которая является гексакатионом, однако, ввиду массивности заместителей и необходимости дополнительных молекул анионного ПАВ для нейтрализации терминальных пиридиновых групп, полученные агрегаты отличаются крайне широкими полосами поглощения (рисунок 29) и недостаточной регулярностью в расположении мономеров. Кроме того, благодаря наличию метиленовых спейсеров, разделяющих π -электронные системы макроцикла и терминальных пиридиновых групп, эффективная делокализация заряда периферийных заместителей по единой цепи сопряжения невозможна. Это приводит к повышенному электростатическому отталкиванию мономеров в процессе самосборки и, как следствие, увеличению межхроморофного расстояния и снижению степени когерентности *J*-агрегатов на основе $\text{H}_4\text{ТПФП}^{6+}$ [211].

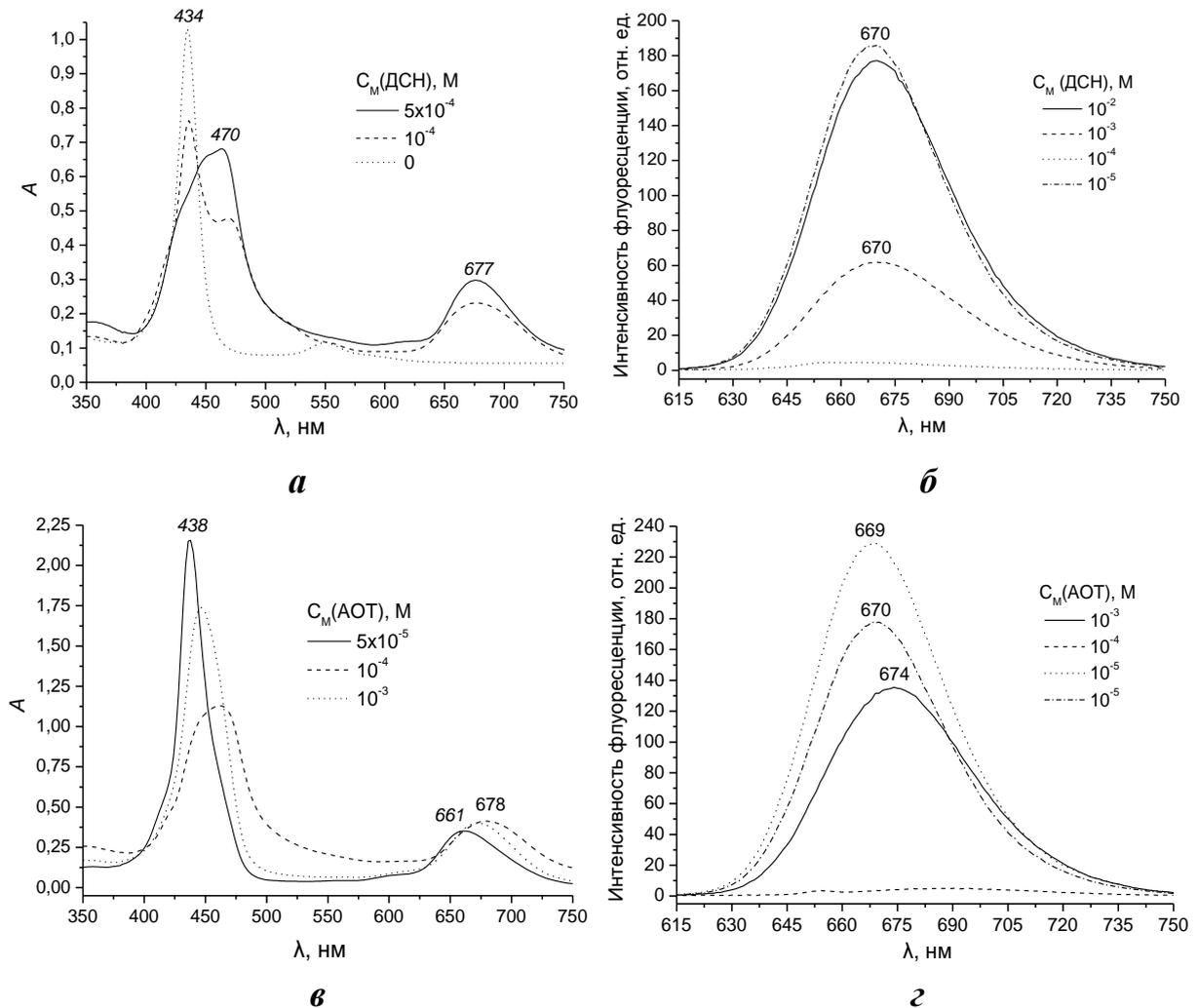


Рисунок 29. Зависимость спектров поглощения (*а, в*) и флуоресценции (*б, г*) H_2TPFP^{4+} от концентрации детергентов.

В связи с этим можно заключить, что подобные синтетические производные H_2TPFP в большей степени пригодны для использования в качестве фотосенсибилизаторов в мономерной форме, поскольку обладают большим сродством к мембранным поверхностям и способностью к ассоциации с биомолекулами (в частности, с молекулами ДНК). Однако, наличие массивных заместителей на периферии макроцикла препятствует формированию на их основе агрегатов с близким расположением мономеров и высокой степенью когерентности.

Таким образом, для целого ряда *мезо*-арилзамещенных порфиринов с различными заместителями на периферии макроцикла, образующих в кислой среде катионные формы, возможно получение ионных ассоциатов *J*-типа в предмицеллярных водных растворах анионных ПАВ. Данный процесс может

рассматриваться как частный случай ПАВ-индуцированной самосборки в узком диапазоне концентраций, происходящей с участием предмицеллярных агрегатов детергента. Предложенная методика позволяет получать *J*-агрегаты в том числе на основе липофильных нерастворимых в воде порфиринов в водных микрогетерогенных средах в относительно более мягких условиях среды. Обратимость данного процесса и его зависимость от кислотности среды и концентрации ПАВ позволяет четко контролировать агрегационное состояние и фотофизические свойства данного класса хромофоров в водных системах.

Глава 5. Особенности агрегационного поведения водорастворимого $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в различных средах

В данной главе рассмотрено влияние отдельных параметров среды, таких как кислотность, ионная сила раствора и природа аниона электролита, на кинетику процесса самосборки и динамику роста частиц J -агрегатов водорастворимого $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в кислой среде. Отдельно рассматриваются закономерности процесса самосборки J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в растворах солей с кислотным типом гидролиза, а также вкратце описаны особенности получения данного типа агрегатов на основе металлокомплексов MeТСФП^{4-} .

5.1 Влияние параметров среды на кинетику самосборки J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в водных растворах с $\text{pH} < 1$

Среди всех исследованных в данной работе порфиринов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ обладает наибольшей склонностью к формированию агрегатов J -типа в кислой среде за счет присутствия периферийных сульфонатных групп, обеспечивающих хорошую растворимость в воде и способность сохранять ионизованную форму даже в сильноокислых средах с $\text{pH} < 1$. В связи с этим, в диапазоне $\text{pH} 4.5 - 0.5$ $\text{H}_2\text{ТСФП}$ существует в форме дианиона $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ с двумя протонированными атомами азота в ядре макроцикла и четырьмя анионными заместителями на периферии, а при $\text{pH} < 0.5$ образует нейтральную цвиттер-ионную форму $\text{H}_4\text{ТСФПН}_2^0$ за счет частичного протонирования периферийных заместителей [10]. Данная форма, предположительно, является тектоном при самосборке J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в сильноокислых средах за счет образования ионных и водородных связей между сульфонатными группами и протонированными атомами азота соседних макроциклов, поэтому процесс агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ протекает сравнительно легко и не требует присутствия посторонних агентов.

Хорошая растворимость в воде и оптимальная для наблюдения скорость процесса агрегации обуславливают выбор именно $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в качестве объекта для установления влияния различных параметров среды на кинетику

самосборки J -агрегатов и скорость роста агрегированных частиц. Типичная серия S -образных кинетических кривых для различных концентраций $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, описывающих автокаталитический процесс самосборки J -агрегатов в сильноокислых средах, показана на рисунке 30. При концентрации мономера выше 10^{-5} М индукционный период на графиках практически не наблюдается и кинетическая кривая сразу приобретает экспоненциальный вид.

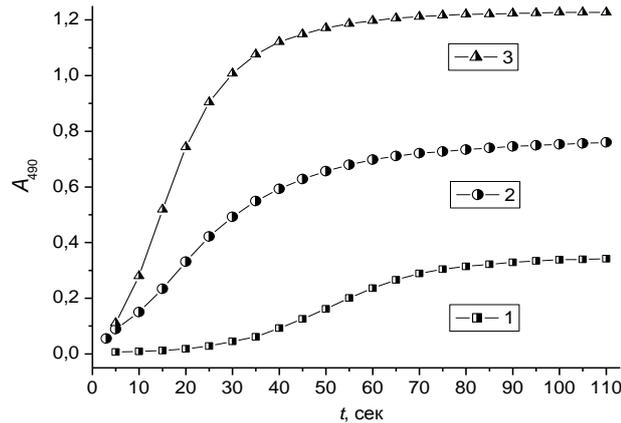


Рисунок 30. Кинетические кривые для процесса агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в среде 1М H_2SO_4 . $C(\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-})$: 1 – 3.25 мкМ, 2 – 6.25 мкМ, 3 – 9.25 мкМ.

Помимо концентрации мономера, скорость процесса самосборки зависит от значений рН и ионной силы раствора (I), а также от природы аниона в составе электролита. С целью установления влияния каждого из этих факторов на скорость образования J -агрегатов ТСФП в сильноокислых средах была проведена серия кинетических экспериментов, которые различались составом реакционной смеси (см. таблицу 1) при одинаковых концентрациях $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ и остальных условиях проведения эксперимента.

Таблица 1. Состав реакционной смеси для экспериментов 1 – 4 (рисунок 31)

№	Состав среды ³	I , М	$[\text{H}^+]$, М
1	H_2SO_4 0,5М	1,5	1
2	H_2SO_4 1М	3	2
3	H_2SO_4 1М + Na_2SO_4 1М	3	1
4	HCl 2М + NaCl 1М	3	2

³ Для смешанных систем №3 и №4 мольное соотношение компонентов составляло 1:1.

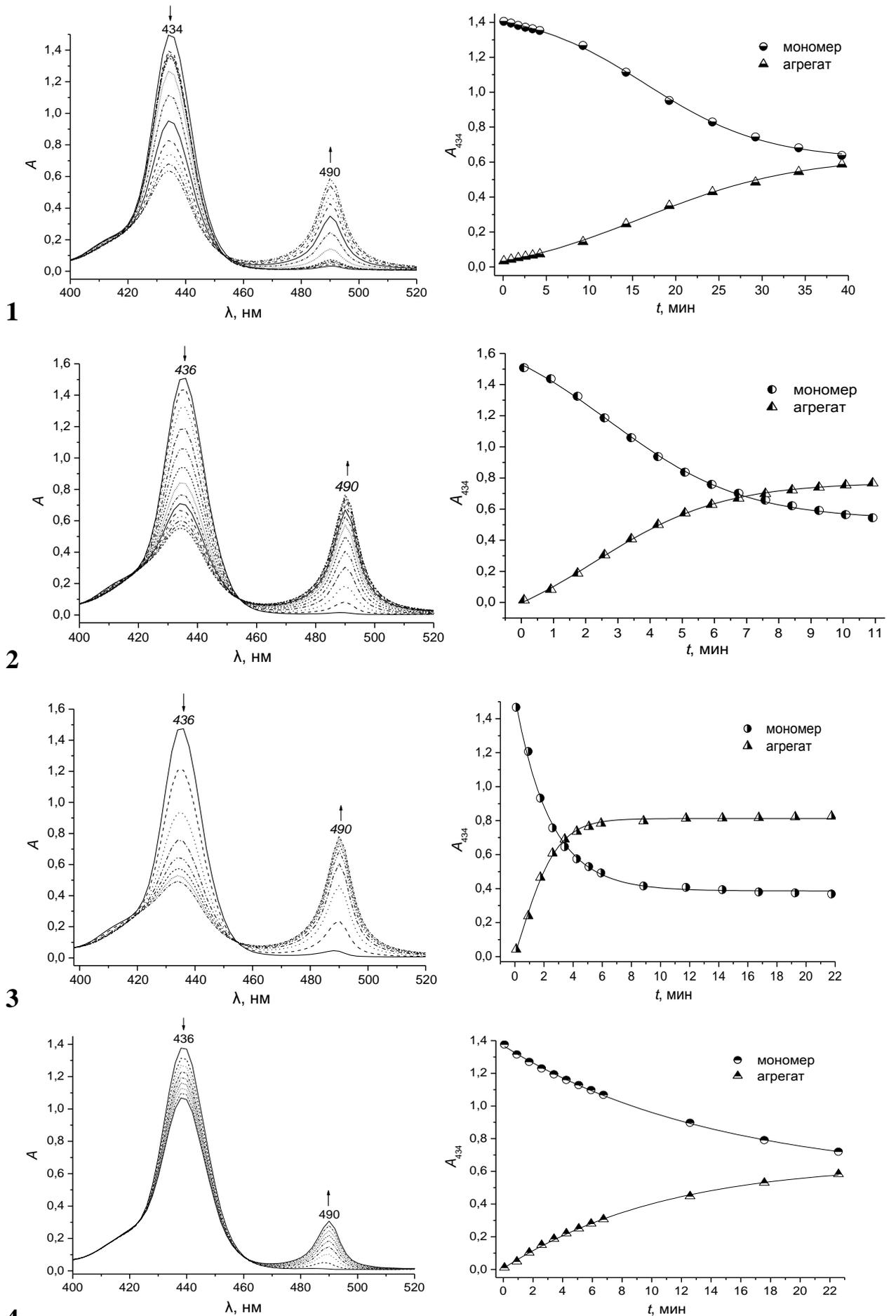


Рисунок 31. Кинетика агрегации H_2TSPF^{4-} в различных средах (таблица 1).

В результате сопоставления полученных данных, приведенных на рисунках 31б и в, можно заключить, что наибольшее влияние на скорость процесса самосборки и степень превращения мономера в агрегат оказывает величина ионной силы раствора, а не значение рН, что объясняется, с одной стороны, сравнительной легкостью протонирования $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ ($pK = 4.8$), а с другой, необходимостью снижения значения эффективной диэлектрической постоянной среды для экранирования одноименных зарядов периферийных заместителей, а также повышения вклада гидрофобных взаимодействий в стабилизацию структуры получаемых *J*-агрегатов. При этом слишком низкие значения $pH < 0$, при которых становится вероятным подавление процесса диссоциации всех четырех периферийных сульфонатных групп, не являются оптимальными для формирования *J*-агрегатов на основе цвиттер-ионной формы прекурсора, поэтому при наличии фонового электролита, создающего необходимое значение ионной силы, процесс агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ происходит и при более высоких значениях рН, достаточных для протонирования иминных атомов азота в ядре макроцикла [208].

Помимо аддитивных факторов, кинетика агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ существенно зависит от природы аниона в составе электролита. Так, при замене сульфат-аниона на хлорид-ион с сохранением значений рН и ионной силы раствора скорость процесса агрегации и степень превращения мономера $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ в *J*-агрегат существенно снижается (рисунок 31 б и в). Данный эффект может быть связан с как с различными особенностями сольватации анионов, влияющими на структуру и состояние растворителя в реакционной среде, так и с возможностью образования дипротонированным макроциклом-рецептором ионных пар с различными анионами в указанных условиях. При этом, чем выше сродство порфиринового макроцикла к аниону кислоты / соли, тем медленнее будет происходить самосборка упорядоченных *J*-агрегатов в его присутствии по причине конкуренции анионов из раствора и сульфонатных групп соседних мономеров за сайты связывания в ядре макрогетероцикла.

Приведенные выше спектральные данные о кинетике самосборки $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ на начальных этапах процесса агрегации хорошо согласуются с данными о динамике вторичной ассоциации первичных агрегатов в процессе роста частиц, полученными при мониторинге данного процесса методом ДРС. При этом использование лазерного источника с $\lambda = 632$ нм, частично совпадающей с Q -полосой поглощения мономера $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$, позволяло одновременно регистрировать динамику роста агрегатов в суспензии по изменению гидродинамического радиуса частиц и динамику расходования мономера в процессе агрегации по тушению его флуоресценции, вносящей основной вклад в интегральную интенсивность рассеянного света. Как видно из графиков на рисунке 32, кинетика тушения флуоресценции в процессе агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в сильнокислой среде, описываемая экспоненциальной кривой (рисунок 32а), соответствует аналогичной кривой изменения интенсивности рассеянного света, полученной методом ДРС на том же временном интервале (рисунок 32б) [208].

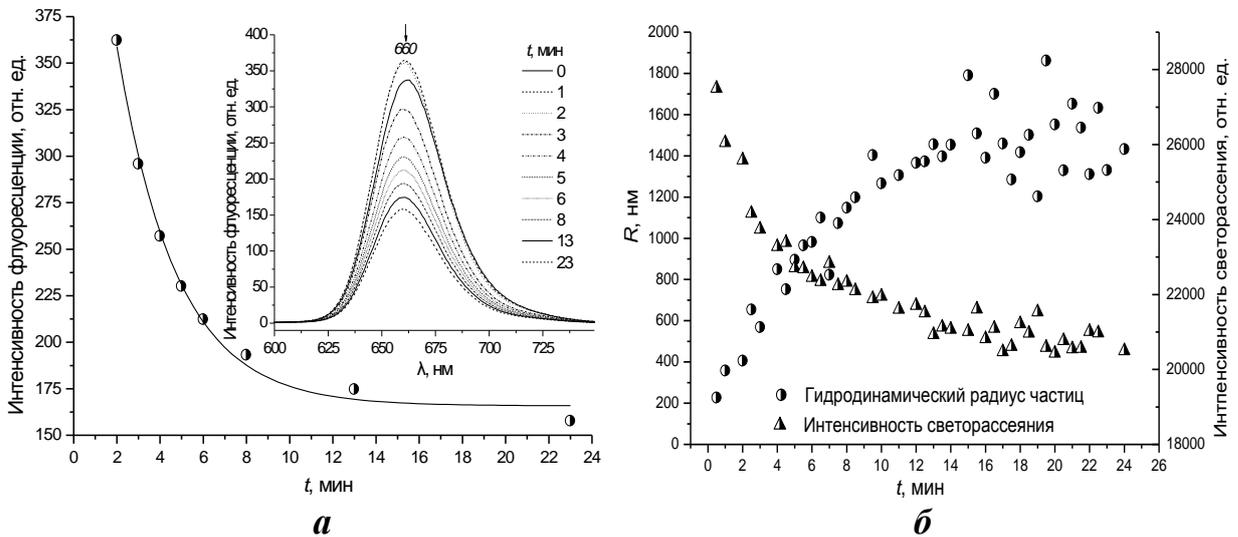


Рисунок 32. Динамика тушения флуоресценции (а) и изменения размеров частиц и интенсивности светорассеяния (б) в процессе агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в среде $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Использование описанного выше подхода позволяет охарактеризовать влияние параметров среды на скорость роста агрегированных частиц, а также установить наиболее вероятный механизм их роста, описываемого в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации и связанного либо с

последовательным присоединением отдельных мономеров к растущему зародышу (механизм типа кластер-чатсица), либо со вторичной ассоциацией отдельных кластеров в более крупные агрегаты (механизм типа кластер-кластер) [212,213]. Исходя из графиков, приведенных на рисунке 33а, скорость роста частиц J -агрегатов в среде серной кислоты предсказуемо зависит от концентрации последней, что хорошо коррелирует с рассмотренными выше спектрально-кинетическими данными о преимущественном влиянии ионной силы на скорость агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ и согласуется с представлениями теории ДЛФО, описывающей процессы агрегации в коллоидных системах.

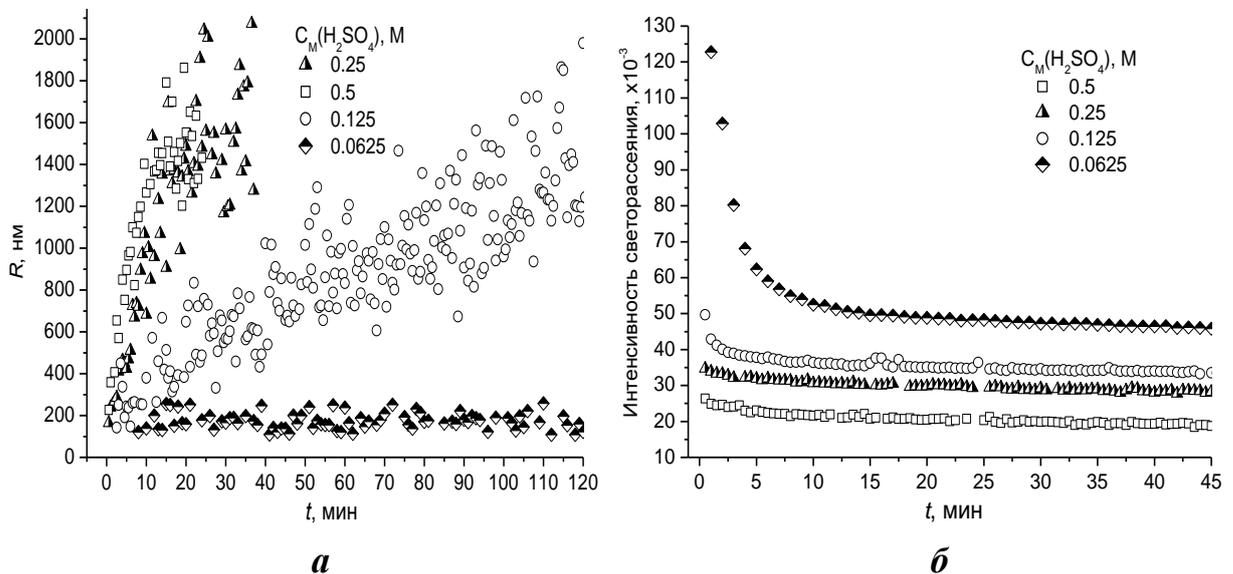


Рисунок 33. Изменение гидродинамического радиуса частиц (*а*) и интенсивности светорассеяния (*б*) в процессе агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в среде H_2SO_4 различной концентрации, $C_{\text{ТСФП}} = 10^{-5}$ М.

Сопоставление графиков, представленных на рисунке 33а и б, указывает на двухступенчатый характер процесса формирования J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$. Резкое падение интенсивности светорассеяния в первые минуты реакции соответствует максимальному расходованию мономера на первой наиболее быстрой стадии процесса, для которой характерно формирование малых кластеров, протекающее по механизму реакционно-лимитированной агрегации [34,178]. Однако, ввиду высокой скорости данного процесса, его исследование методом ДРС произвести затруднительно, в особенности для

концентрированных растворов, по причине статистической природы сигнала ДРС, требующего определенного времени для накопления статистически достоверного сигнала. Последующий рост частиц до размеров порядка нескольких микрон происходит на фоне практически неизменной величины интенсивности светорассеяния, что свидетельствует в пользу того, что рост частиц на втором этапе происходит по механизму типа кластер-кластер, а содержание мономерной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ в растворе остается неизменным. Эти данные подтверждают предположение о двухстадийном механизме агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, подробно рассмотренном в разделе 1.2.3 Главы 1.

Аналогичные графики для процесса агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в среде соляной кислоты различной концентрации, показанные на рисунках 34а и б, подтверждают приведенные выше спектрально-кинетические данные о том, что скорость роста и соотношение мономер / агрегат в растворе существенно зависят как от величины ионной силы, так и от природы аниона кислоты. В частности, в присутствии хлорид-ионов формирование стабильных ионных пар приводит к стабилизации мономерной дипротонированной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ и препятствует самосборке *J*-агрегатов на ее основе. При этом абсолютная величина интенсивности светорассеяния прямо пропорциональна равновесной концентрации остаточного мономера в реакционной среде [208].

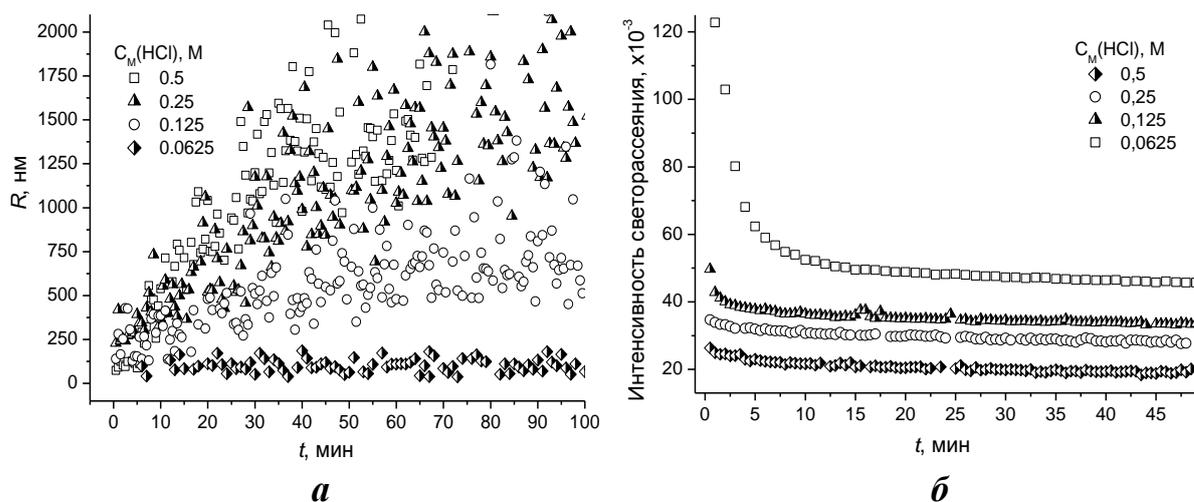


Рисунок 34. Изменение гидродинамического радиуса частиц (а) и интенсивности светорассеяния (б) в процессе агрегации $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в среде HCl различной концентрации. $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}) = 10^{-5}$ М.

В случае наиболее разбавленных растворов обеих кислот ($C = 6.25 \cdot 10^{-2}$ М) с $pH > 1$ и $I < 0.2$ наблюдается медленное экспоненциальное снижение концентрации мономерной формы $H_4TСФП^{2-}$ на первой стадии процесса и стабилизация суспензии, состоящей из агрегированных частиц размером порядка 100 нм, за счет электростатического отталкивания между малыми кластерами, которое в более концентрированных растворах компенсируется высоким значением ионной силы. Во всех остальных системах со временем происходит увеличение степени полидисперсности суспензии, что резко ограничивает возможности их дальнейшего исследования методом ДРС. Также следует отметить, что ввиду существенной анизотропии частиц J -агрегатов $H_2TСФП^{4-}$, однократная оценка размеров агрегатов методом ДРС является менее достоверной и информативной характеристикой, чем мониторинг динамики роста частиц в процессе агрегации, поэтому данные о размере отдельных агрегированных частиц, полученные методом ДРС, в данной работе не приводятся.

5.2 Мониторинг процесса самосборки J -агрегатов $H_2TСФП^{4-}$ методом КД-спектроскопии

Согласно литературным данным, J -агрегаты ТСФП в ряде случаев характеризуются экситонной (супрамолекулярной) хиральностью, связанной с асимметричным расположением векторов дипольных моментов электронных переходов отдельных мономеров в структуре надмолекулярного ансамбля. Данное явление подтверждается существованием интенсивных сигналов в спектрах кругового дихроизма в областях, соответствующих полосам поглощения агрегированной формы хромофора. При этом наличие расщепления в спектрах КД свидетельствует об экситонном взаимодействии между соседними мономерами в составе агрегата и дает косвенную информацию о строении надмолекулярного ансамбля [105]. Механизмы возникновения супрамолекулярной хиральности для J -агрегатов более подробно рассмотрены в разделе 1.1.4 Главы 1.

В наших экспериментах J -агрегаты H_2TCFP^{4-} , полученные в сильноокислых средах, также демонстрировали интенсивное расщепление в спектрах КД, причем амплитуда экситонных куплетов варьировала в зависимости от концентрации порфирина и срока хранения образца, однако положительный знак хиральности при этом всегда сохранялся неизменным, что указывает на единообразие асимметричной надмолекулярной организации ансамблей хромофоров и независимость сигнала от присутствия случайных примесей оптически-активных веществ. При этом обе мономерных формы, H_2TCFP^{4-} и H_4TCFP^{2-} , не обнаруживают сигналов в спектрах КД в области характеристических полос поглощения, что обусловлено симметричным строением хромофоров на молекулярном уровне.

Как видно из спектров, приведенных на рисунке 35б, экситонные куплеты с одинаковым знаком наблюдаются во всех трех полосах поглощения, приписываемых J -агрегатам H_2TCFP^{4-} (490 ± 2 нм, 705 ± 2 нм и 420 ± 2 нм).

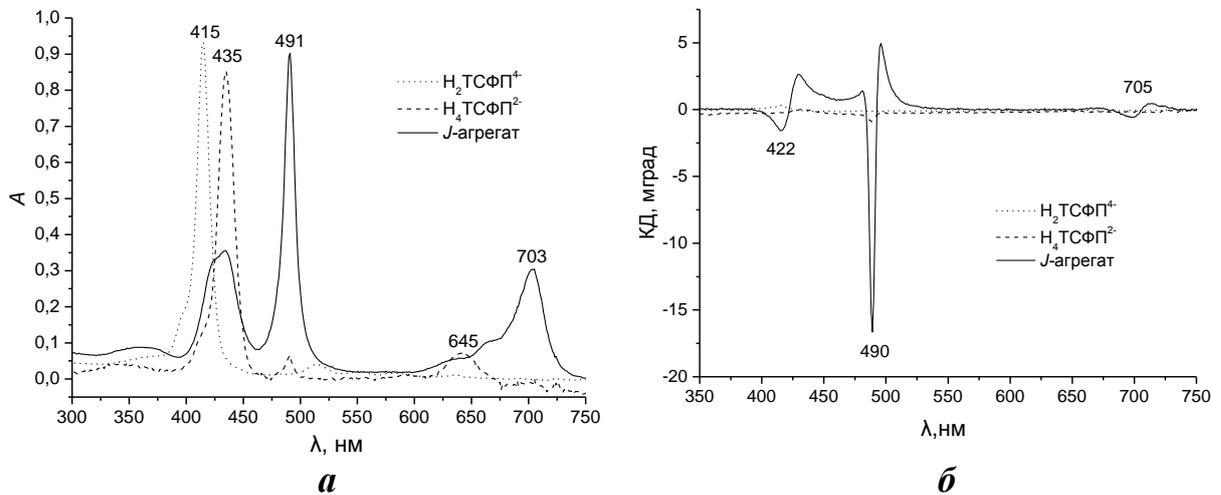


Рисунок 35. Нормированные по экстинкции электронные спектры поглощения (а) и спектры кругового дихроизма (б) для различных форм H_2TCFP^{4-} .

Выраженная асимметричность сигнала в области J -полосы, наблюдаемая на рисунке 35б, характерна только для суспензий агрегатов, исследованных спустя несколько часов с момента получения, и свидетельствует о значительном вкладе в сигнал КД линейной поляризации и избирательного

светорассеяния на анизотропных частицах микронного размера, имеющих трубчатую форму. Однако, в отличие от суспензии *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{TФП}$, полученных в среде подкисленного предмицеллярного раствора ДСН, где вклад побочных компонентов КД сигнала оказался определяющим, в данном случае исследование динамики агрегации $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ методом спектроскопии КД параллельно с регистрацией электронных спектров поглощения позволило установить прямую зависимость между концентрацией агрегированной формы хромофора в растворе и интенсивностью сигнала в спектрах КД, что подтверждает истинную экситонную природу наблюдаемого расщепления (рисунок 36) [208].

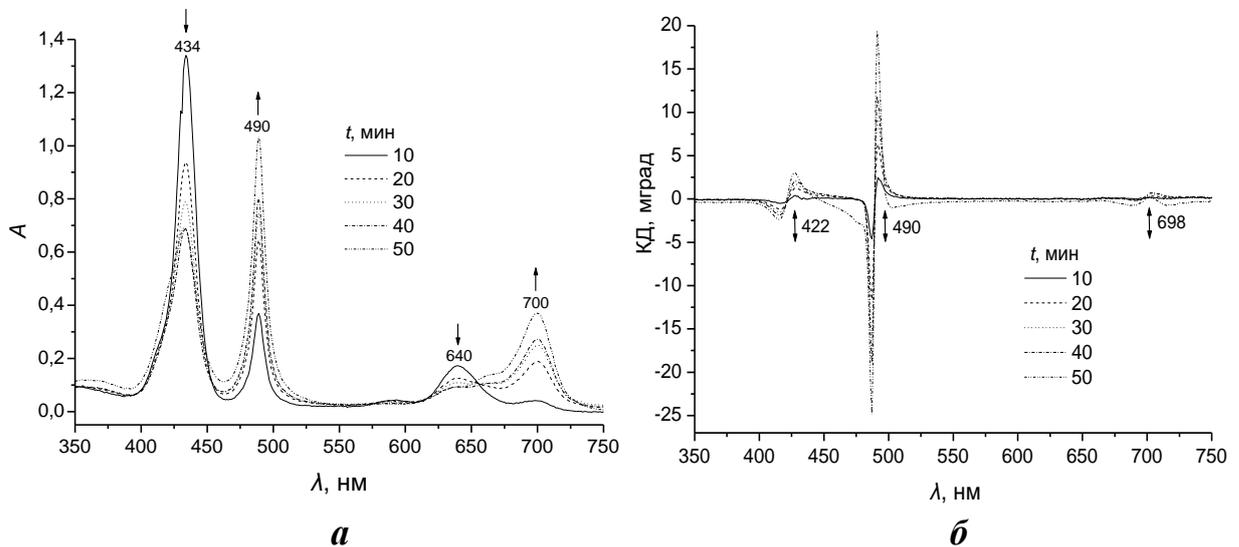


Рисунок 36. Изменение спектров поглощения (*a*) и кругового дихроизма (*б*) в процессе агрегации $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ в среде $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $C_M(\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Таким образом, исследование динамики КД спектров непосредственно в процессе самосборки и сопоставление полученных результатов с данными оптической спектроскопии и морфологическими данными о размере и форме частиц, присутствующих в растворе, позволяет корректно оценить вклад различных составляющих в результирующую форму экситонного куплета и тем самым верифицировать гипотезу о геликоидальной упаковке тектонов в структуре супрамолекулярного ансамбля, что способствует разработке более адекватных структурных моделей *J*-агрегатов на базе различных порфиринов.

5.3 Формирование *J*-агрегатов ТСФП в водных растворах солей металлов с кислотным типом гидролиза

В соответствии с литературными данными, необходимыми условиями формирования *J*-агрегатов на основе анионного $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в водных средах является низкое значение pH , достаточное для протонирования пирролининовых атомов азота в ядре макроцикла, а также высокое значение ионной силы раствора или присутствие в нем частиц с противоположным знаком заряда (поликатионы, катионные ПАВ и др.), обеспечивающих экранирование одноименных зарядов на периферии макроцикла и способствующих сближению мономеров на расстояние, достаточное для проявления диполь-дипольных взаимодействий между соседними хромофорами. Все указанные условия присутствуют в водных растворах солей с кислотным типом гидролиза, таких как соли Fe^{3+} и Al^{3+} . Процессы гидролитической поликонденсации в таких растворах приводят к образованию полиядерных оксо- и гидроксокомплексов металла и одновременному снижению pH . Данные продукты представляют собой поликатионы, способные промотировать формирование *J*-агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ за счет нейтрализации зарядов периферийных заместителей и сближения отдельных мономеров на поверхности. Механизм участия подобных соединений в процессе агрегации аналогичен таковому для катионных ПАВ и полиэлектролитов, известных своей способностью промотировать образование *J*-агрегатов при сравнительно высоких значениях pH и низкой величине ионной силы. Помимо этого, продукты гидролиза солей, содержащих многозарядные катионы металлов, отличаются высокой коагулирующей способностью, связанной с понижением ζ -потенциала коллоидных частиц, приводящим к их эффективной коагуляции.

В связи с этим, данные среды были использованы нами для получения *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в относительно мягких условиях ($\text{pH} \sim 3-4$, $I \sim 0.05 \text{ M}$). При этом соли Al^{3+} оказались более подходящей средой по причине прозрачности их растворов в оптическом диапазоне, что позволяло

производить мониторинг процесса агрегации спектральными методами. На рисунке 37 показаны спектры поглощения $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в растворах FeCl_3 и AlCl_3 различной концентрации в области Q -полосы агрегированной формы хромофора, т.к. в случае солей Fe^{3+} их интенсивное поглощение в ближнем УФ диапазоне существенно искажает форму полосы Соре порфирина.

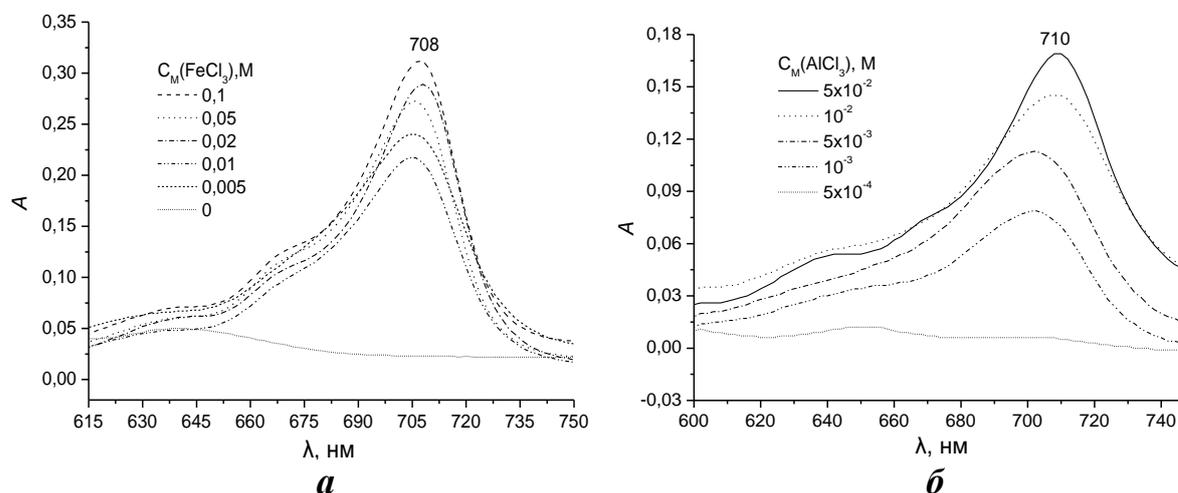


Рисунок 37. Спектры поглощения J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в области Q -полосы в растворах FeCl_3 (**а**) и AlCl_3 (**б**) различной концентрации. $C_M(\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}) = 5$ мкМ.

Максимальная степень агрегации наблюдается при $\text{pH } 3.76$ и $I = 0.03$ М, что соответствует значительному снижению пороговых значений обоих параметров по сравнению с водными растворами кислот. Для растворов нитрата алюминия в диапазоне $\text{pH } 4.25 - 3.25$ сохраняется линейная зависимость концентрации J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ от активности ионов водорода в растворе, а с ростом ее выше $5 \cdot 10^{-4}$ М происходит резкое увеличение содержания агрегированной формы хромофора. Также в обоих случаях с увеличением кислотности среды наблюдается плавное батохромное смещение красного максимума поглощения J -агрегата от 700 до 710 нм, что свидетельствует о более плотной упаковке хромофоров в составе надмолекулярного ансамбля [208]. Сравнительные данные о соотношении мономерной и агрегированной форм $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ различной концентрации приводятся в таблице 2.

Таблица 2. Соотношение мономерной и агрегированной форм $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ различной концентрации.

$C_M(\text{AlCl}_3), \text{M}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
pH	3.08	3.56	3.76	4.23
A_{434}	0.342	0.244	0.189	0.209
A_{492}	0.318	0.254	0.286	0.255
A_Q	0.169	0.145	0.113	0.079
A_{492} / A_{434}	0.93	1.04	1.51	1.22

Кинетика процесса самосборки J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ в растворах солей алюминия обнаруживает также существенную зависимость от природы аниона. Так, кинетические кривые расходования мономера в процессе агрегации, полученные из спектральных данных для растворов различных солей алюминия с одинаковой кислотностью (pH 3.5) и ионной силой 0.06 M, приведенные на рисунке 38, демонстрируют максимальную скорость процесса в среде AlCl_3 и практически полное ингибирование агрегации в среде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [208].

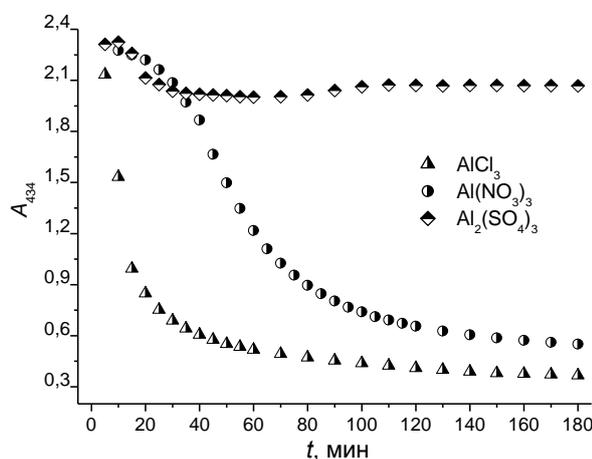


Рисунок 38. Зависимость концентрации мономерной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2-}$ от времени в растворах различных солей алюминия. $C_M(\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}) = 10^{-5} \text{ M}$.

Следует также отметить, что порядок расположения анионов в ряду $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, отражающем эффективность их участия в процессе образования J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, совпадает с таковым для J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТФП}$, полученных в сильнокислых средах с высокой ионной силой (см.

раздел 3.3), что указывает на сходство механизмов их участия в формировании структуры агрегатов обоих порфиринов. Данное сходство может объясняться участием в процессе самосборки *J*-агрегатов не цвиттер-ионных тектонов, а ионных пар с соответствующими анионами, как это происходит в случае $H_2TФП$ и $H_2TKФП^{4-}$. Этим и объясняется зависимость как кинетики агрегации, так и структуры получаемых продуктов самосборки от природы противоиона в составе электролита. Данное предположение представляется вполне обоснованным с учетом относительно мягких условий среды, исключающих возможность протонирования сульфонатных групп.

Влияние природы аниона на надмолекулярную организацию продуктов самосборки подтверждается данными КД-спектроскопии. Так, при сравнении спектров поглощения и кругового дихроизма для образцов *J*-агрегатов $H_2TСФП^{4-}$, полученных в среде хлорида и нитрата алюминия (Рисунок 39), можно заметить, что, несмотря на близость формы спектров поглощения, большую скорость процесса агрегации и более высокое соотношение агрегат / мономер в среде $AlCl_3$, расщепление в спектре КД для этих образцов выражено очень слабо, в то время как в среде $Al(NO_3)_3$ наблюдается заметное расщепление в обеих полосах поглощения, соответствующих агрегированной форме хромофора. Данный эффект может быть связан с тем, что высокая скорость процесса самосборки в случае хлорида алюминия препятствует формированию высокоупорядоченных супрамолекулярных ансамблей [208].

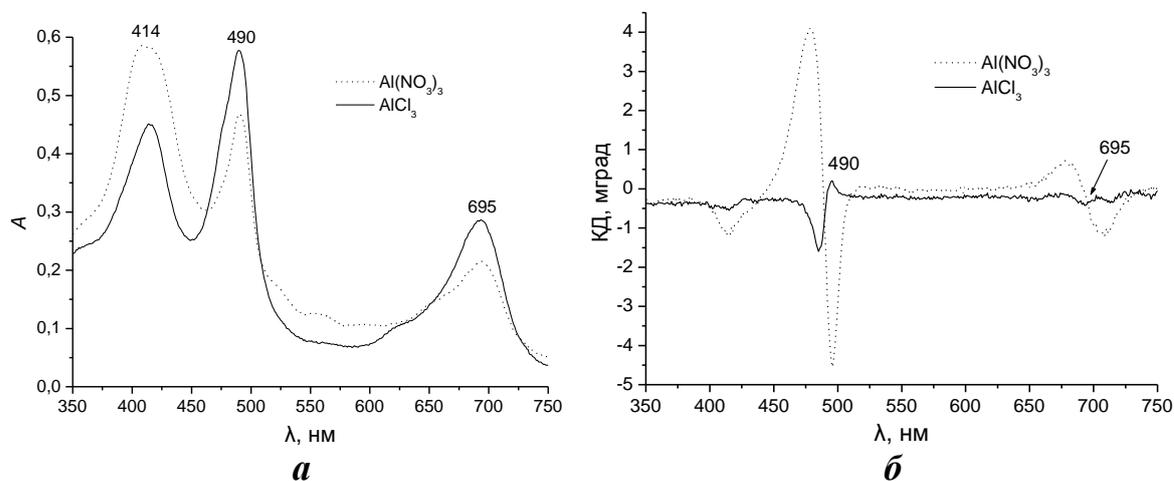


Рисунок 39. Спектры поглощения (*a*) и кругового дихроизма (*б*) *J*-агрегатов $H_2TСФП^{4-}$ в водных растворах солей алюминия с концентрацией 5 мМ.

Сопоставление формы спектров КД для солевых растворов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ с аналогичными спектрами, полученными в сильноокислой среде (см. раздел 5.2), указывает на существенное уширение полос, снижение амплитуды сигнала и обращение знака хиральности в среде $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, что связано с различной упаковкой мономеров в структуре J -агрегатов, получаемых в данных средах. Так, в случае агрегатов, формирующихся в среде продуктов гидролиза солей железа и алюминия при участии мостиковых анионов, можно ожидать увеличения межхромофорного расстояния и снижения длины когерентности по сравнению с J -агрегатами $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, полученными в сильноокислых средах на основе цвиттер-ионных прекурсоров без участия мостиковых анионов. Кроме того, небольшие различия формы и размеров агрегированных частиц также могут быть причиной наблюдаемого эффекта.

По морфологическим характеристикам получаемые образцы J -агрегатов представляют собой рыхлые скопления аморфных частиц светло-зеленого цвета, постепенно выпадающих в осадок при стоянии раствора. На Рисунке 40 даны микрофотографии свежих образцов J -агрегатов $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, полученных при центрифугировании соответствующих солевых растворов спустя 12 часов после начала агрегации. Электронно-микроскопическое исследование данных образцов в высушенном состоянии не производилось по причине мешающего влияния кристаллизующегося электролита, искажающего структуру образца.

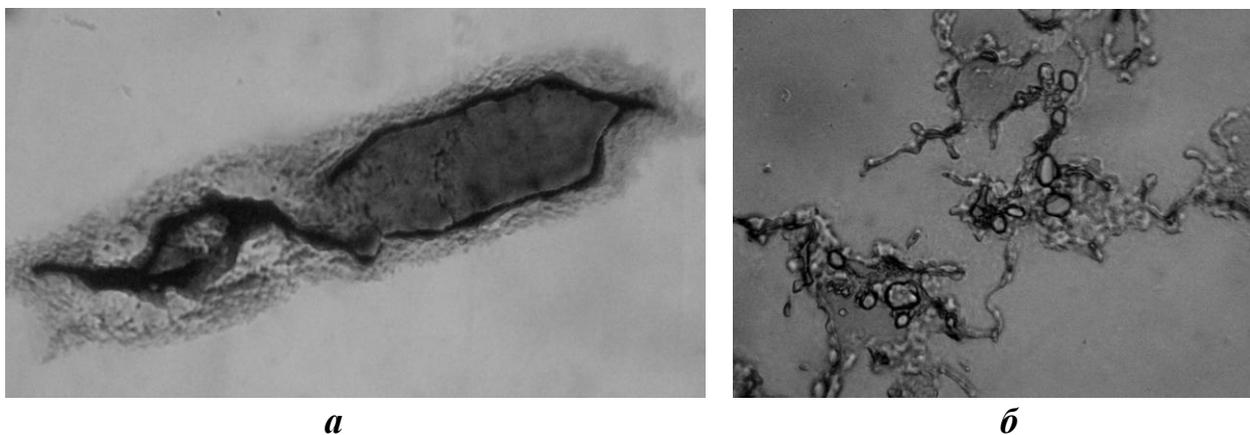


Рисунок 40. Микрофотографии частиц J -агрегатов, полученных в среде AlCl_3 на основе: *a* – $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ (x1000); *б* – $\text{H}_2\text{ТКФП}^{4-}$ (x500).

Альтернативным способом получения *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}$ является использование его координационных соединений с металлами в качестве прекурсора. Для металлокомплексов MeТСФП^{4-} в сильноокислых средах ($\text{pH} < 1$) также характерно формирование *J*-агрегатов на основе дипротонированных мономеров $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$. Данный процесс включает три основных стадии: разрушение исходного металлокомплекса, протонирование свободного порфиринового основания и самосборка нейтральных цвиттер-ионных тектонов (рисунок 41) [214].

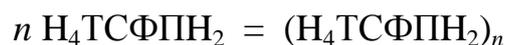
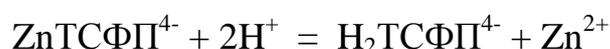
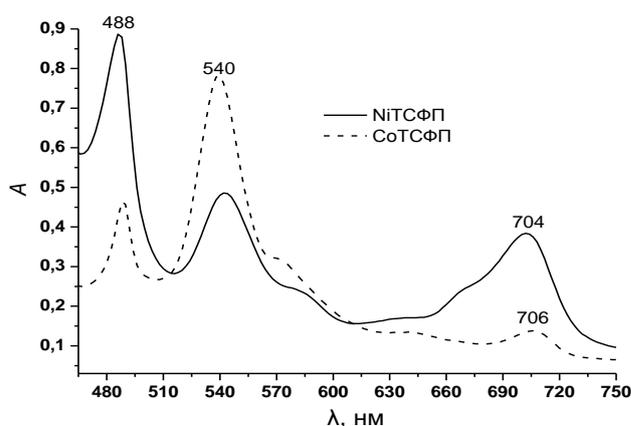


Рисунок 41. Сравнение спектров поглощения различных MeТСФП^{4-} в среде $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ и схема процесса образования *J*-агрегатов на основе ZnТСФП^{4-} .

При этом соотношение мономер / агрегат в полученной системе сильно зависит от величины константы устойчивости $\text{p}K_{\text{уст}}$ металлокомплексов, которая напрямую связана с ионным радиусом иона-комплексобразователя. Так, агрегационная устойчивость металлокомплексов MeТСФП^{4-} в кислых средах закономерно возрастает в ряду $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ [214].

Поскольку разрушение металлокомплексов является лимитирующей стадией данного процесса, использование их в качестве прекурсоров для получения *J*-агрегатов на основе $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$ позволяет обеспечить медленное поступление тектонов в реакционную среду и, тем самым, регулировать скорость процесса самосборки и динамику роста агрегированных частиц, определяющие их фотофизические свойства. В связи с этим, *J*-агрегаты $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$, полученные на основе ZnТСФП^{4-} , отличаются более высокой степенью когерентности по сравнению с аналогами полученными из $\text{H}_2\text{ТСФП}^{4-}$.

По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что промотирующее влияние катионов ряда переходных металлов на процесс агрегации водорастворимых порфиринов может быть связано с участием поликатионных продуктов гидролиза в процессе самосборки, выполняющих роль матрицы, одновременно способствующей сближению хромофоров на поверхности и частичной нейтрализации зарядов их периферийных групп. Это обеспечивает возможность протекания процесса агрегации в более мягких условиях среды и создает предпосылки для участия анионов в процессе самосборки *J*-агрегатов на основе $\text{H}_4\text{TСФП}^{2-}$. Комплексы MeTСФП^{4-} с d^0-d^{10} металлами также могут рассматриваться в качестве прекурсора для самосборки *J*-агрегатов с высокой степенью когерентности.

Выводы

1. В водных средах при $\text{pH} \sim 0.5$ и $I \sim 2$ М все изученные производные $\text{H}_2\text{TФП}$ образуют агрегаты J -типа на основе ионных пар с двумя анионами, поэтому эффективность процесса самосборки и структура получаемых агрегатов существенно зависят от природы противоиона в составе электролита.
2. В водных растворах при $\text{pH} \sim 0.5$ и $I \sim 1$ М для гидрофобного $\text{H}_2\text{TФП}$ имеет место конкуренция процессов ионизации с образованием дипротонированной формы хромофора и самоассоциации с образованием либо упорядоченных агрегатов J -типа, либо неспецифических агрегатов, в зависимости от природы противоиона.
3. Для всех исследованных порфиринов, кроме $\text{H}_2\text{TГФП}$, мицеллярные растворы ЦТАБ и ТХ-100 сольбилизируют мономерную форму свободного основания, в то время как в среде анионных ПАВ (ДСН и АОТ) дипротонированная форма хромофоров стабилизируется преимущественно вблизи мицеллярной поверхности.
4. В водных растворах анионных ПАВ в диапазоне концентраций $10^{-3} - 10^{-5}$ М при $\text{pH} \sim 0.75$ дипротонированные формы $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$, $\text{H}_4\text{ТКФПН}_4^{2+}$, $\text{H}_4\text{ТПФП}^{6+}$ и $\text{H}_4\text{TГФП}^{2+}$ образуют гибридные ионные ассоциаты J -типа с участием предмицеллярных агрегатов ПАВ.
5. Ионные ассоциаты состава $n\text{H}_4\text{TФП}^{2+} \cdot m\text{ДСН}^-$ характеризуются вытянутой формой частиц и обнаруживают интенсивные сигналы в спектрах КД, причем вклад избирательного светорассеяния на анизотропных частицах микронного размера в результирующий сигнал является преобладающим.
6. Скорость процесса самосборки J -агрегатов на основе $\text{H}_2\text{TСФП}^{4-}$ в кислой среде существенно зависит от природы аниона кислоты, поскольку образование ионных пар препятствует самосборке цвиттер-ионных тектонов, образующихся в водной среде при $\text{pH} < 1$.
7. В среде солей Al^{3+} и Fe^{3+} , промотирующих образование J -агрегатов на основе $\text{H}_4\text{TСФП}^{2-}$ за счет снижения pH и образования поликатионных

продуктов в результате гидролиза, зависимость скорости процесса самосборки и фотофизических свойств продуктов агрегации от природы аниона соли объясняется участием ионных пар в качестве тектонов самосборки в относительно мягких условиях среды ($\text{pH} \sim 3-4$, $I \sim 0.05 \text{ M}$), исключающих возможность частичного протонирования периферийных сульфонатных групп с образованием нейтрального цвиттер-ионного прекурсора.

Литература

1. Гуринович Г.П. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений / Г.П. Гуринович, А.Н. Севченко, К.Н. Соловьев. – Минск: Наука и техника, 1968. – 520 с.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Ред. Н.С. Ениколопян – М.: Наука, 1987. – 384 с.
4. Порфирины: структура, свойства, синтез / Ред. Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1985. – 333 с.
5. Kasha M. The exciton model in molecular spectroscopy / M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – Vol. 11. – Iss. 3-4. – P. 371-392.
6. McRae E.G. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules / E.G. McRae, M. Kasha // *J. Chem. Phys.* – 1958. – Vol. 28. – Issue 4. – P. 721-722.
7. Knapp E.W. On the lineshapes of vibronically resolved molecular aggregate spectra. application to pseudoisocyanin (PIC) / E.W. Knapp, P.O.J. Scherer, S.F. Fischer // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 111, Iss. 4-5. – P. 481-486.
8. Knapp E.W. Lineshapes of molecular aggregates, exchange narrowing and intersite correlation / E.W. Knapp // *Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 85. – Issue 1. – P. 73-82.
9. Ribo J.M. Point-Dipole Approximation of the Exciton Coupling Model Versus Type of Bonding and of Excitons in Porphyrin Supramolecular Structures / J.M. Ribo, J.M. Bofill, J. Crusats, R. Rubires // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – Issue 13. – P. 2733-2737.
10. Vlaming S.M. Exciton spectra and the microscopic structure of self-assembled porphyrin nanotubes / S.M. Vlaming, R. Augulis, M.C.A. Stuart, J.

Knoester, P.H.M. Van Loosdrecht // *J. Phys Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. – Issue 8. – P. 2273-2283.

11. Егоров В.В. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда / В.В. Егоров, М.В. Алфимов // *Усп. физ. наук.* -2007. – Т. 177. – Вып. 10. – С. 1033–1081.

12. Goncalves P.J. TPPS4: Nonlinear Absorption Characteristics / P.J. Goncalves, I.E. Borissevitch, L. de Boni, N.M.B. Neto, J.J. Rodrigues, S.C. Zilio // *Ann. Opt.* – 2003. – Vol. 5. – P. 441-445.

13. Collini E. Strong enhancement of the two-photon absorption of tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin diacid in water upon aggregation / E. Collini, C. Ferrante, R. Bozio // *J. Phys Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – Issue 1. – P. 2-5.

14. Wurthner F. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials / F. Wurthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Moller // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – Issue 15. – P. 3376-3410.

15. McHale J.L. Hierarchal Light-Harvesting Aggregates and Their Potential for Solar Energy Applications / J.L. McHale // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – Issue 5. – P. 587–597.

16. Saikin S.K. Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates / S.K. Saikin, A. Eisfeld, S. Valleau, A. Aspuru-Guzik // *Nanophotonics.* – 2013. – Vol. 2. – Issue 1. – P. 21-38.

17. D'Urso A. From self-assembly to noncovalent synthesis of programmable porphyrins' arrays in aqueous solution / A. D'Urso, M.E. Fragala, R. Purrello // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – Issue 66. – P. 8165-8176.

18. Medforth C. J. Self-assembled porphyrin nanostructures / C.J. Medforth, Z. Wang, K.E. Martin, Y. Song, J.L. Jacobsen, J.A. Shelnutt // *Chem. Commun.* – 2009. – Issue 47. – P. 7261-7277.

19. Pescitelli G. Application of electronic circular dichroism in the study of supramolecular systems / G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – Issue 15. – P. 5211-5233

20. Frenkel J. On the Transformation of light into Heat in Solids. I / J. Frenkel // *Phys. Rev.* – 1931. – Vol. 37. – Issue 1. – P. 17-44.
21. Давыдов, А.С. Теория молекулярных экситонов. – М.: Наука, 1968. – 296 с.
22. Choi M.Y. Counterion-dependent excitonic spectra of tetra (p-carboxyphenyl) porphyrin aggregates in acidic aqueous solution / M.Y. Choi, J.A. Pollard, M.A. Webb, J.L. McHale // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – Issue 3. – P. 810-820.
23. Ohno O. J-aggregate formation of a water-soluble porphyrin in acidic aqueous media / O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 99. – Issue 5. – P. 4128-4139.
24. Koti A.S.R. Control of coherence length and aggregate size in the J-aggregate of porphyrin / A.S.R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 375. – Issue 1. – P. 171-176.
25. Maiti N.C Fluorescence dynamics of noncovalently linked porphyrin dimers, and aggregates / N.C. Maiti, M. Ravikanth, S. Mazumdar, N. Periasamy // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – Issue 47. – P. 17192-17197.
26. Nagahara T. Spectral inhomogeneities and spatially resolved dynamics in porphyrin J-aggregate studied in the near-field / T. Nagahara, K. Imura, H. Okamoto // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 381. – Issue 3. – P. 368-375.
27. Okada S. Substituent-control exciton in J-aggregates of protonated water-insoluble porphyrins / S. Okada, H. Segawa // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – Issue 9. – P. 2792-2796.
28. Kano H. Time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies of porphyrin J-aggregates / H. Kano, T. Kobayashi // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – Issue 1. – P. 184-195.
29. Ogawa T. Giant electrooptic response of excitons in porphyrin J-aggregates / T. Ogawa, E. Tokunaga, T. Kobayashi // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 410. – Issue 1. – P. 18-23.

30. Collings P.J. Resonance light scattering and its application in determining the size, shape, and aggregation number for supramolecular assemblies of chromophores / P.J. Collings, E.J. Gibbs, T.E. Starr, O. Vafek, C. Yee, L.A. Pomerance, R.F. Pasternack // *J. Phys Chem. B.* – 1999. – Vol. 103. – Issue 40. – P. 8474-8481.

31. Parkash J. Depolarized resonance light scattering by porphyrin and chlorophyll a aggregates / J. Parkash, J.H. Robblee, J. Agnew, E. Gibbs, P. Collings, R.F. Pasternack, J.C. de Paula // *Biophys J.* – 1998. – Vol. 74. – Issue 4. – P. 2089–2099.

32. Andrade S.M. Ordered Self-assembly of Protonated Porphyrin Induced by the Aqueous Environment of Biomimetic Systems / S.M. Andrade, S. Costa // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* – 2008. – Vol. 1130. – Issue 1. – P. 305-313.

33. Gulbinas V. Exciton relaxation in nanotubular TPPS 4 aggregates in water solution and in polymeric matrix / V. Gulbinas, R. Karpicz, R. Augulis, R. Rotomskis // *Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 332. – Issue 2. – P. 255-261.

34. Castriciano M. A. Structural rearrangements in 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin J-aggregates under strongly acidic conditions / M.A. Castriciano, A. Romeo, V. Villari, N. Micali, L.M. Scolaro // *J. Phys Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – Issue 34. – P. 8765-8771.

35. Micali N. Mesoscopic Structure of meso-Tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphine J-Aggregates / N. Micali, F. Mallamace, A. Romeo, R. Purrello, L.M. Scolaro // *J. Phys Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – Issue. 25. – P. 5897-5904.

36. De Napoli M. Hierarchical porphyrin self-assembly in aqueous solution / M. De Napoli, S. Nardis, R. Paolesse, M.G.H. Vicente, R. Lauceri, R. Purrello // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – Issue 19. – P. 5934-5935.

37. Lauceri R. Hierarchical self-assembly of water-soluble porphyrins / R. Lauceri, M. De Napoli, A. Mammana, S. Nardis, A. Romeo, R. Purrello // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 147. – Issue 1. – P. 49-55.

38. Rotomskis R. Hierarchical structure of TPPS4 J-aggregates on substrate revealed by atomic force microscopy / R. Rotomskis, R. Augulis, V. Snitka, R.

Valiokas, B. Liedberg // *J. Phys Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – Issue 9. – P. 2833-2838.

39. Friesen B. A. New nanoscale insights into the internal structure of tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin nanorods / B.A. Friesen, K.R. Nishida, J.L. McHale, U. Mazur // *J. Phys Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – Issue 5. – P. 1709-1718.

40. Micali N. Separation of scattering and absorption contributions in UV/visible spectra of resonant systems / N. Micali, F. Mallamace, M. Castriciano, A. Romeo, L.M. Scolaro // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – Issue 20. – P. 4958-4963.

41. Pasternack R.F. Resonance light-scattering studies of porphyrin diacid aggregates / R.F. Pasternack, K.F. Schaefer, P. Hambright // *Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33. – Issue 9. – P. 2062-2065.

42. Pasternack R.F. Resonance light scattering: a new technique for studying chromophore aggregation / R.F. Pasternack, P.J. Collings // *Science.* – 1995. – Vol. 269. – Issue 5226. – P. 935-939.

43. Goncalves P.J. Excited-state dynamics of meso-tetrakis (sulfonatophenyl) porphyrin J-aggregates / P.J. Goncalves, N.B. Neto, G.G. Parra, L. de Boni, L.P.F. Aggarwal, J.P. Siqueira, L. Misoguti, I.E. Borissevitch, S.C. Zílio // *Opt. Mater.* – 2012. – Vol. 34. – Issue 4. – P. 741-747.

44. Akins D.L. Fluorescence decay kinetics and structure of aggregated tetrakis (p-sulfonatophenyl) porphyrin / D.L. Akins, S. Ozcelik, H.R. Zhu, G. Guo // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – Issue 34. – P. 14390-14396.

45. Miura A. Femtosecond fluorescence spectroscopy and near-field spectroscopy of water-soluble tetra (4-sulfonatophenyl) porphyrin and its J-aggregate / A. Miura, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Tamai // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2006. – Vol. 178. – Issue 2. – P. 192-200.

46. Kitahama Y. Study of internal structure of meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphine J-aggregates in solution by fluorescence microscope imaging in a magnetic field / Y. Kitahama, Y. Kimura, K. Takazawa // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – Issue 18. – P. 7600-7604.

47. Akins D.L. Absorption and Raman scattering by aggregated meso-tetrakis (p-sulfonatophenyl) porphine / D.L. Akins, H.R. Zhu, C. Guo // *The J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – Issue 14. – P. 3612-3618.

48. Chen D.M. Resonance Raman spectra and excited-state structure of aggregated tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin diacid / D.M. Chen, T. He, D.F. Cong, Y.H. Zhang, F.C. Liu // *J. Phys Chem. A.* – 2001. – Vol. 105. – Issue 16. – P. 3981-3988.

49. Nakata K. Mechanism for giant electro-optic response of porphyrin J-aggregates in polymer film and aqueous solution / K. Nakata, T. Kobayashi, E. Tokunaga // *Opt. Rev.* – 2010. – Vol. 17. – Issue 3. – P. 346-351.

50. Успехи химии порфиринов, Т.3. / Отв. ред. О.А. Голубчиков. – СПб: НИИ химии СПбГУ, 2001. – 359 с.

51. Sheinin V.B. Protonation of 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine in Water / V.B. Sheinin, S.A. Shabunin, E.V. Bobritskaya, O.I. Koifman // *Macroheterocycles.* – 2011. – Vol. 4. – Issue 2. – P. 80-84.

52. Sheinin V.B. Protonation Equilibriums of Porphin, 5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphin, 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4'-sulfonatophenyl) porphin in Methanol / V.B. Sheinin, S.A. Shabunin, E.V. Bobritskaya, T.A. Ageeva, O.I. Koifman // *Macroheterocycles.* – 2012. – Vol. 5. – Issue 3. – P. 252-259.

53. Kruk M.M. Influence of Macrocycle Protonation on the Photophysical Properties of Porphyrins // M.M. Kruk, A.S. Starukhin, W. Maes / *Macroheterocycles.* – 2011. – Vol. 4. – Issue 2. – P. 69-79.

54. Starukhin A.S. Transformations in the Fluorescence Line Narrowing Spectra of Porphine upon the Formation of Diprotonated Species / A.S. Starukhin, M.M. Kruk, O.L. Gladkova, W. Maes // *Macroheterocycles.* – 2011. – Vol. 4. – Issue 2. – P. 85-88.

55. Fang Y. Planar and Nonplanar Free- Base Tetraarylporphyrins: β -Pyrrole Substituents and Geometric Effects on Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, and Protonation/Deprotonation Reactions in Nonaqueous Media / Y. Fang, P.

Bhyrappa, Z. Ou, K.M. Kadish // *Chemistry-A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – Issue 2. – P. 524-532.

56. Stone A. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids / A. Stone, E.B. Fleicher // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90. – Issue 11. – P. 2735-2748.

57. Rosa A. Effects of porphyrin core saddling, meso-phenyl twisting, and counterions on the optical properties of meso-tetraphenylporphyrin diacids: the [H₄TPP](X)₂ (X= F, Cl, Br, I) series as a case study / A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, A. Romeo, L.M. Scolaro // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107. – Issue 51. – P. 11468-11482.

58. Chida Y., Watari H. Interfacial Adsorption and Ion-Association Extraction of Protonated Tetraphenylporphyrin and Octaethylporphyrin / Y. Chida, H. Watarai // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1996. – Vol. 69, Issue 2. – P. 341-347.

59. Сесслер Дж.Л. Химия анионных рецепторов / Дж.Л. Сесслер, Ф.А. Гейл, В.С. Хо – М: УРСС-Красанд, 2011. – 456 с.

60. Койфман О.И. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами / О.И. Койфман, Н.Ж. Мамардшвили, И.С. Антипин – М.: Наука, 2006 г. – 246 с.

61. Kruk M.M. Tetrapyrrolic compounds as hosts for binding of halides and alkali metal cations / M.M. Kruk, A.S. Starukhina, N.Z. Mamardashvili, G.M. Mamardashvili, Y.B. Ivanova, O.V. Maltseva // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2009. – Vol.13. – Issue 11. – P.1148-1158.

62. Kruk N.N. Halide ion determination from luminescence of the diprotonated form of porphyrin / N.N. Kruk, A.S. Starukhin, N.Z. Mamardashvili, V.B. Sheinin, Yu.B. Ivanova // *J. Appl. Spectrosc.* – 2007. – Vol. 74. – Issue 6. – P. 831-837.

63. Иванова, Ю.Б. pH-Переключаемый порфириновый рецептор для связывания галогенид-ионов / Ю. Б. Иванова, О. М. Куликова, Н. Ж. Мамардшвили // *Журн. общ. химии*. – 2011. – Т. 81. – Вып. 6. – С. 1038-1045

64. Dyrda G. meso-Aryl-substituted free-base porphyrins: formation, structure and photostability of diprotonated species / G. Dyrda, R. Slota, M.A. Broda, G. Mele // *Research on Chemical Intermediates*. – DOI 10.1007/s11164-015-2245-5 – (in press)

65. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. – Москва: Красанд, 2010. – 421 с.

66. Малкова, О. В. Взаимодействия в системе порфирин – хлорная кислота – растворитель / О. В. Малкова, В. Г. Андрианов, Б. Д. Березин // *Журн. физ. химии*. – 1995. – Т. 69, № 9. – С. 1588 – 1591.

67. Андрианов В.Г. Кислотно-основные свойства порфиринов в неводных растворителях / В.Г. Андрианов, О.В. Малкова // *Макрогетероциклы*. – 2009. – Vol. 2. – Issue 2. – P. 130-138.

68. Goncalves P. J. Effect of protonation on the photophysical properties of meso-tetra (sulfonatophenyl) porphyrin / P.J. Goncalves, L. De Boni, N.B. Neto, J.J. Rodrigues, S.C. Zilio, I.E. Borissevitch // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 407. – Issue 1. – P. 236-241.

69. Pasternack R.F. Aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins / R.F. Pasternack, P.R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. Cerio Venturo, L de C. Hinds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94. – Issue. 13. – P. 4511-4517.

70. Maiti N.C. J-and H-aggregates of porphyrin-surfactant complexes: time-resolved fluorescence and other spectroscopic studies / N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy // *J. Phys Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – Issue 9. – P. 1528-1538.

71. Иванова, Ю.Б. Влияние химической модификации макроцикла на основные свойства тетрафенилпорфина / Ю. Б. Иванова, А. С. Семейкин, Н. Ж. Мамардашвили // *Журн. общ. химии*. – 2009. – Т. 79. – Вып. 5. – С. 857-862

72. Малкова, О.В. Основные свойства пара-замещенных тетрафенилпорфинов в ацетонитриле / О. В. Малкова, В. Г. Андрианов, Б. Д.

Березин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, вып. 11. – С. 36 – 39.

73. Snitka V. Assemblies of TPPS 4 porphyrin investigated by TEM, SPM and UV–vis spectroscopy / V. Snitka, M. Rackaitis, R. Rodaite // Sens. Actuators, B. – 2005. – Vol. 109. – Issue. 1. – P. 159-166.

74. Simkiene I. Self-organization of porphyrin structures on Si / I. Simkiene, J. Sabataityte, G.J. Babonas, A.Reza, J. Beinoras // Mater. Sci. Eng. – 2006. – Vol. 26. – Issue 5. – P. 1007-1011.

75. Friesen B.A. A Self-assembled two-dimensional zwitterionic structure: H6TSPP studied on graphite / B.A. Friesen, B. Wiggins, J.L. McHale, U. Mazur, K.W. Hipps // J. Phys Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – Issue 10. – P. 3990-3999.

76. Friesen B.A. Resonance Raman Spectroscopy of Helical Porphyrin Nanotubes / B.A. Friesen, C.C. Rich, U. Mazur, J.L. McHale // J. Phys Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – Issue 39. – P. 16357-16366.

77. Miura A. Time-resolved and near-field scanning optical microscopy study on porphyrin J-aggregate / A. Miura, K. Matsumura, X. Su, N. Tamai // Acta Physica Polonica A. – 1998. – Vol. 94. – Issue 5. – P. 835-846.

78. Hollingsworth J.V. Characterization of the Self-Assembly of mesoTetra(4sulfonatophenyl)Porphyrin (H₂ TPPS₄–) in Aqueous Solutions / J.V. Hollingsworth, A.J. Richard, M.G.H. Vicente, P.S. Russo // Biomacromolecules. – 2012. – Vol. 13. – P. 60-72.

79. Gandini S.C.M. Small angle X-ray scattering study of meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin in aqueous solution: A self-aggregation model / S.C.M. Gandini, E.L. Gelamo, R. Itri, M. Tabak // Biophys. Journ. – 2003. – Vol. 85. – Issue 2. – P. 1259-1268.

80. Schwab A.D. Porphyrin nanorods / A.D. Schwab, D.E. Smith, C.S. Rich, E.R. Young, W.F. Smith, J.C. de Paula // J. Phys Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – Issue 41. – P. 11339-11345.

81. Escudero C. Folding and Hydrodynamic Forces in J-Aggregates of 5-Phenyl-10, 15, 20-tris (4-sulfophenyl) porphyrin / C. Escudero, J. Crusats, I. Diez-

Perez, Z. El-Hachemi, J.M. Ribó // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 118. – Issue 47. – P. 8200-8203.

82. Short J. M. Electron Cryo-Microscopy of TPPS₄· 2HCl Tubes Reveals a Helical Organisation Explaining the Origin of their Chirality / J.M. Short, J.A. Berriman, C. Kübel, Z. El-Hachemi, J.-V. Naubron, T.S. Balaban // *ChemPhysChem.* – 2013. – Vol. 14. – Issue 14. – P. 3209-3214.

83. El-Hachemi Z. Structure vs. properties—chirality, optics and shapes — in amphiphilic porphyrin J-aggregates / Z. El-Hachemi, C. Escudero, F. Acosta-Reyes, M.T. Casas, V. Altoe, S. Aloni, G. Oncis, A. Sorrenti, J. Crusats, J.L. Campos, J.M Ribo // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – Vol. 1. – Issue 20. – P. 3337-3346.

84. Rich C.C., McHale J.L. Influence of hydrogen bonding on excitonic coupling and hierarchal structure of a light-harvesting porphyrin aggregate / C.C. Rich, J.L. McHale // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – Issue 7. – P. 2362-2374.

85. Sheinin V.B. Supramolecular Principles of Self-Assembly of Pophyrin Nanotubes. 1. Models of SWPNTs Based on 5,10,15,20-Tetrakis(4'-sulfophenyl) porphine Zwitter-Ion / V.B. Sheinin, E.V. Bobritskaya, S.A. Shabunin, O.I. Koifman // *Macroheterocycles.* – 2014. – Vol. 7. – Issue 3. – P. 209-217.

86. Шабунин С.А. Механизм самосборки однослойных нанотрубок на основе цвиттер-ионов 5,10,15,20-тетракис(4-сульфофенил)порфина. Автореф. дисс. к.х.н., Иваново, 2014, 23 стр.

87. Villari V. Role of the hydrogen-bond in porphyrin J-aggregates / V. Villari, P. Mineo, E. Scamporrino, N. Micali // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2. – Issue 33. – P. 12989-12998.

88. Shirakawa M. Hydrogen-bond-assisted control of H versus J aggregation mode of porphyrins stacks in an organogel system / M. Shirakawa, S. Kawano, N. Fujita, K. Sada, S. Shinkai // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – Issue 13. – P. 5037-5044.

89. Rahman M. Inhibition of aggregation of meso-tetra(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (H4TPPS) by urea / M. Rahman, H.J. Harmon // *J. Porphyrins Phthalocyanines* – 2007. – Vol. 11. – Issue 2. – P. 125-129.

90. Kumar P.H. Role of Hydrogen Bonding in the Photophysical Properties of Isomeric Tetrapyrrolylporphyrins in Aprotic Solvent / P.H. Kumar, S. Prashanthi, P.R. Banga // *J. Phys. Chem. A*. – 2011. – Vol. 115. – Issue 5. – P. 631-642.

91. Udaltsov A.V. Microscopy of large-scale porphyrin aggregates formed from protonated TPP dimers in water–organic solutions / A.V. Udaltsov, M. Tosaka, G. Kaupp // *J. Mol. Struct.* – 2003. – Vol. 660. – Issue 1. – P. 15-23.

92. Escudero C. Zwitterionic vs porphyrin free-base structures in 4-phenylsulfonic acid meso-substituted porphyrins / C. Escudero, Z. El-Hachemi, J. Crusats, J.M. Ribo // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2005. – Vol. 9. – Issue 12. – P. 852-863.

93. Ribo J.M. Self-assembly to ordered films of the homoassociate solutions of the tetrasodium salt of 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin dihydrochloride / J.M. Ribo, R. Rubires, Z. El-Hachemi, J.A. Farrera, L. Campos, G.L. Pakhomov, M. Vendrell // *Mat. Sci. Eng. C*. – 2000. – Vol. 11. – Issue 2. – P. 107-115.

94. Drain C.M. Self-organized porphyrinic materials / C.M. Drain, A. Varotto, I. Radivojevic // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – Issue 5. – P. 1630-1658.

95. Kano K. Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution / K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R.F. Pasternack // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – Issue 31. – C. 7494-7502.

96. Kano K. Self-aggregation of cationic porphyrins in water. Can π - π stacking interaction overcome electrostatic repulsive force? / K. Kano, H. Minamizono, T. Kitae, S. Negi // *J. Phys Chem. A*. – 1997. – Vol. 101. – Issue 34. – P. 6118-6124.

97. De Luca G. Role of counteranions in acid-induced aggregation of isomeric tetrapyrridylporphyrins in organic solvents / G. De Luca, A. Romeo, L.M. Scolaro // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – Issue 15. – P. 7149-7158.

98. De Luca G. Counteranion dependent protonation and aggregation of tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin in organic solvents / G. De Luca, A. Romeo, L.M. Scolaro // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – Issue 14. – P. 7309-7315.

99. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 544 с.

100. Hunter C.A. The Nature of π - π Interactions / C.A. Hunter, J.K.M. Sanders // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – Issue 14. – P. 5525-5534.

101. Kubat P. Interaction of porphyrins with a dendrimer template: self-aggregation controlled by pH / P. Kubat, K. Lang, P. Janda, P. Anzenbacher // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – Issue 21. – P. 9714-9720.

102. Poderys V. The Polar Sulfonic Groups Influence on Structure of Self-Assembled Tetrapyrrolic Molecules / V. Poderys, A. Selskis, R. Rotomskis // *Solid State Phenomena.* – 2004. – Vols. 97-98. – P. 221-224.

103. Cabrer A. 5, 10, 15, 20-Tetrasulfonatophenylporphyrin regioisomers: How the location of the sulfonato groups determines the formation of their supramolecular aggregates / A. Cabrer, J.M. Ribo, Z. El-Hachemi, J. Crusats // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2015. – Vol. 19. – Issue 07. – P. 852-857.

104. Serra V.V. J-aggregate formation in bis-(4-carboxyphenyl) porphyrins in water: pH and counterion dependence / V.V. Serra, S.M. Andrade, M.G. Neves, J.A. Cavaleiro, S.M. Costa // *New Journal of Chemistry.* – 2010. – Vol. 34. – Issue 12. – P. 2757-2765.

105. Harada N. Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling in Organic Stereochemistry / N. Harada, K. Nakanishi – University Science Books, 1983. – 472 p.

106. Sorrenti A. Kinetic Control of the Supramolecular Chirality of Porphyrin J-Aggregates / A. Sorrenti, Z. El-Hachemi, O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, J.M. Ribo // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – Issue 28. – P. 8820-8826.

107. Purrello R. Chiral H-and J-type aggregates of meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphine on α -helical polyglutamic acid induced by cationic porphyrins / R. Purrello, L.M. Scolaro, E. Bellacchio, S. Gurrieri, A. Romeo // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – Issue 14. – P. 3647-3648.

108. El-Hachemi Z. Propagation of chirality from gemini surfactants to porphyrin/surfactant heteroaggregates: transcription of the stereochemical information into an organizational feature / Z. El-Hachemi, G. Mancini, J.M. Ribó, A. Sorrenti // *New J. Chem.* – 2010. – Vol. 34. – Issue 2. – P. 260-266.

109. Zhang L. Supramolecular chirality and chiral inversion of tetraphenylsulfonato porphyrin assemblies on optically active polylysine / L. Zhang, M. Liu // *J. Phys Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. – Issue 42. – P. 14015-14020.

110. Rubires R. Stirring Effects on the Spontaneous Formation of Chirality in the Homoassociation of Diprotonated meso-Tetraphenylsulfonato Porphyrins / R. Rubires, J.A. Farrera, J.M. Ribo // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – Issue 2. – P. 436-446.

111. Ribo J.M. Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions / J.M. Ribo, J. Crusats, F. Sagues, J. Claret, R. Rubires // *Science.* – 2001. – Vol. 292. – Issue 5524. – P. 2063-2066.

112. 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. – Vol. 9. – Issue 10. – P. 2601-2608.

113. Micali N. Selection of supramolecular chirality by application of rotational and magnetic forces / N. Micali, H. Engelkamp, P.G. van Rhee, P.C.M. Christianen, L.M. Scolaro, J.C. Maan // *Nature Chemistry.* – 2012. – Vol. 4. – Issue 3. – P. 201-207.

114. El-Hachemi Z. Chiral sign selection on the J-aggregates of diprotonated tetrakis-(4-sulfonatophenyl) porphyrin by traces of unidentified chiral contaminants present in the ultra-pure water used as solvent / Z. El-Hachemi, C.

Escudero, O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, G. Mancini, R. Purrello, A. Sorrenti, A. D'Urso, J.M. Ribo // *Chirality*. – 2009. – Vol. 21. – Issue 4. – P. 408-412.

115. Lauceri R. Kinetic investigation of porphyrin interaction with chiral templates reveals unexpected features of the induction and self-propagation mechanism of chiral memory / R. Lauceri, G.F. Fasciglione, A. D'Urso, S. Marini, R. Purrello, M. Coletta // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – Issue 32. – P. 10476-10477.

116. Castriciano M.A. Scaling the chirality in porphyrin J-nanoaggregates / M.A. Castriciano, A. Romeo, G. De Luca, V. Villari, L.M. Scolaro, N. Micali // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 133. – Issue 4. – P. 765-767.

117. Mammana A. Switching off and on the supramolecular chiral memory in porphyrin assemblies / A. Mammana, A. D'Urso, R. Lauceri, R. Purrello // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – Issue 26. – P. 8062-8063.

118. El-Hachemi Z. Role of the hydrophobic effect in the transfer of chirality from molecules to complex systems: from chiral surfactants to porphyrin/surfactant aggregates / Z. El-Hachemi, G. Mancini, J.M. Ribo, A. Sorrenti // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – Issue 45. – P. 15176-15184.

119. Jiang S. Photo-triggered J-aggregation and chiral symmetry breaking of an anionic porphyrin (TPPS) in mixed organic solvent / S. Jiang, L. Zhang, M. Liu // *Chem. Commun.* – 2009. – Issue 41. – P. 6252-6254.

120. Zhang L. Supramolecular chirality of achiral TPPS complexed with chiral molecular films / L. Zhang, J. Yuan, M. Liu // *J. Phys Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – Issue 46. – P. 12768-12773.

121. Liu L. Acidichromism and supramolecular chirality of tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin in organized molecular films / L. Liu, Y. Li, M. Liu // *J. Phys Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – Issue 13. – P. 4861-4866.

122. Zhang Y. A general method for constructing optically active supramolecular assemblies from intrinsically achiral water-insoluble free-base porphyrins / Y. Zhang, P. Chen, M. Liu // *Chemistry*. – 2008. – Vol. 14. – Issue 6. – P. 1793-1803.

123. Wada S. Measurement of circular dichroism spectra of liquid/liquid interface by centrifugal liquid membrane method / S. Wada, K. Fujiwara, H. Monjushiro, H. Watarai // *Anal. Sci.* – 2004. – Vol. 20. – Issue 11. – P. 1489-1491.

124. Wada S. Optical chirality of protonated tetraphenylporphyrin J-aggregate formed at the liquid–liquid interface in a centrifugal liquid membrane cell / S. Wada, K. Fujiwara, H. Monjushiro, H. Watarai // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2007. – Vol. 19. – Issue 37. – P. 375105-1 - 375105-12

125. Romeo A. Kinetic Control of Chirality in Porphyrin J-Aggregates / A. Romeo, M.A. Castriciano, I. Occhiuto, R. Zagami, R.F. Pasternack, L.M. Scolaro // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 136. – Issue 1. – P. 40-43.

126. Takechi H. Alignment and Chirality of Porphyrin J Aggregates Formed at the Liquid–Liquid Interface of a Centrifugal Liquid Membrane Cell / H. Takechi, A. Canillas, J.M. Ribo, H. Watarai // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29. – Issue 24. – P. 7249-7256.

127. Tantussi F. Linear and circular dichroism in porphyrin J-aggregates probed by polarization modulated scanning near-field optical microscopy / F. Tantussi, F. Fuso, M. Allegrini, N. Micali, I.G. Occhiuto, L.M. Scolaro, S. Patane // *Nanoscale.* – 2014. – Vol. 6. – Issue 18. – P. 10874-10878.

128. Schellman J., Jensen H.P. Optical spectroscopy of oriented molecules / J. Schellman, H.P. Jensen // *Chem. Rev.* – 1987. – Vol. 87. – Issue 6. – P. 1359-1399.

129. Rubires R. Self-assembly in water of the sodium salts of meso-sulfonatophenyl substituted porphyrins / R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. Lopez, E. Valls, J.A. Farrera, J.M. Ribo // *New J. Chem.* – 1999. – Vol. 23. – Issue 2. – P. 189-198.

130. Kruk M.M. Highly Sensitive Halide Ions Recognition with Diprotonated Porphyrin / M.M. Kruk, Yu.B. Ivanova, V.B. Sheinin, A.S. Starukhin, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman // *Macroheterocycles.* – 2008. – Vol. 1. – Issue 1. – P. 50-58.

131. Sobczynski J. Influence of aqueous media properties on aggregation and solubility of four structurally related meso-porphyrin photosensitizers evaluated by spectrophotometric measurements / J. Sobczynski, H.H. Tonnesen, S. Kristensen // *Die Pharmazie – International Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2013. – Vol. 68. – Issue 2. – P. 100-109.

132. Eskelsen J.R. Protonation state of core nitrogens in the meso-tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin impacts the chemical and physical properties of nanostructures formed in acid solutions / J.R. Eskelsen, Y. Wang, Y. Qui, M. Ray, M. Handlin, K.W. Hipps, U. Mazur // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2012. – Vol. 16. – Issue 12. – P. 1233-1243.

133. Maiti N.C. J- and H-aggregates of porphyrins with surfactants: fluorescence, stopped flow and electron microscopy studies / N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Perisamy // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 1998. – Vol. 2. – Issue 45. – P. 369-376.

134. Ma H. Spectroscopic studies of aggregation behavior of meso-tetra(4-hydroxyphenyl)porphyrin in aqueous AOT solution / H. Ma, S. Sun, X. Chen, D. Wu, P. Zhu, B. Du, Q. Wei // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2008. – Vol. 12. – Issue 2. – P. 101-108.

135. Li X. Tuning J-aggregates of tetra (p-hydroxyphenyl) porphyrin by the headgroups of ionic surfactants in acidic nonionic micellar solution / X. Li, Z. Zheng, M. Han, Z. Chen, G. Zou // *J. Phys Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – Issue 17. – P. 4342-4348.

136 Siskova K. Spectral detection of J-aggregates of cationic porphyrin and investigation of conditions of their formation / K. Siskova, B. Vlckova, P. Mojzes // *J. Mol. Struct.* – 2005. – Vol. 744-747. – P. 265-272.

137. Doan S.C. Counterion dependent dye aggregates: nanorods and nanorings of tetra (p-carboxyphenyl) porphyrin / S.C. Doan, S. Shanmugham, D.E. Aston, J.L. McHale // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – Issue 16. – P. 5885-5892.

138. Ma H.L. Studies on the effects of metal ions and counter anions on the aggregate behaviors of meso-tetrakis (p-sulfonatophenyl) porphyrin by absorption and fluorescence spectroscopy / H.L. Ma, W.J. Jin // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2008. – Vol. 71. – Issue 1. – P. 153-160.

139. Nostro P.L. Hofmeister effects in supramolecular and biological systems / P.L. Nostro, B.W. Ninham, S. Milani, A.L. Nostro, G. Pesavento, P. Baglioni // *Biophys. Chem.* – 2006. – Vol. 124. – Issue 3. – P. 208-213.

140. Perepogu A.K., Bangal P.R. Preparation and characterization of free-standing pure porphyrin nanoparticles / A.K. Perepogu, P.R. Bangal // *Journal of Chemical Sciences.* – 2008. – Vol. 120. – Issue 5. – P. 485-491.

141. Udal'tsov A.V. Self-assembly of large-scale aggregates of porphyrin from its dimers and their absorption and luminescence properties / A.V. Udal'tsov, L.A. Kazarin, A.A. Sweshnikov // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 562. – Iss. 1-3. – P. 227-239.

142. Udal'tsov A.V. Water-porphyrin interactions and their influence on self assembly of large scale porphyrin aggregates / A.V. Udal'tsov, L.A. Kazarin, V.A. Sinani, A.A. Sweshnikov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2002. – Vol. 151. - Iss. 1-3. – P. 105–119.

143. Moriya Y. Observation of positive/negative bands in a polarized external reflection vis-spectrum and the orientation of protonated tetraphenylporphyrin adsorbed at liquid-liquid interface / Y. Moriya, R. Amano, T. Sato, S. Nakata, N. Ogawa // *Chem. Lett.* – 2000. – Vol. 29. – Issue 5. – P. 556-557.

144. Moriya Y. Measurement of external reflection spectra of protonated tetraphenylporphyrin adsorbed at liquid-liquid interface / Y. Moriya, N. Ogawa, T. Kumabe, H. Watarai // *Chem. Lett.* – 1998. – Vol. 27. – Issue 3. – P. 221-222.

145. Ruthard C. Porphyrin-Polymer Networks, Worms, and Nanorods: pH-triggerable Hierarchical Self-assembly / C. Ruthard, M. Schmidt, F. Grohn // *Macromol. Rap. Commun.* – 2011. – Vol. 32. – Issue 9-10. – P. 706-711.

146. Egawa Y. pH-induced interconversion between J-aggregates and H-aggregates of 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin in

polyelectrolyte multilayer films / Y. Egawa, R. Hayashida, J. Anzai // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – Issue 26. – P. 13146-13150.

147. Borissevitch I.E. Photophysical studies on the interaction of two water-soluble porphyrins with bovine serum albumin. Effects upon the porphyrin triplet state characteristics / I.E. Borissevitch, T.T. Tominaga, C.C. Schmitt // *J. Photochem. Photobiol.* – 1998. – Vol. 114. – Issue 3. – P. 201-207.

148. Gibbs E.J. Self-assembly of porphyrins on nucleic acid templates / E.J. Gibbs, I. Tinoco, M.F. Maestre, P.A. Ellinas, R.F. Pasternack // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1988. – Vol. 157. – Issue 1. – P. 350-358.

150. Valanciunaite J. Protein induced formation of porphyrin (TPPS4) nanostructures / J. Valanciunaite, V. Poderys, S. Bagdonas, R. Rotomskis, A. Selskis // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – Vol. 61. – P. 1207-1211.

151. Valanciunaite J. Spectroscopic study of TPPS4 nanostructures in the presence of bovine serum albumin / J. Valanciunaite, S. Bagdonas, G. Streckyte, R. Rotomskis // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – Vol. 5. – Issue 4. – P. 381-388

152. Чибисов А.К. Самосборка молекул полиметиновых красителей в растворах. Кинетический аспект агрегации / А.К. Чибисов, Т.Д. Славнова, Х. Хёрнер // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Том 3. – №. 1-2. – С. 26-41.

153. Воробьева Е.В, Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е.В. Воробьева, Н.П. Крутько. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 175 с.

154. Castriciano M.A. Aggregation behavior of tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin in AOT/water/decane microemulsions / M.A. Castriciano, A. Romeo, V. Villari, N. Angelini, N. Micali, L.M. Scolaro // *J. Phys Chem. B.* – 2005. – Т. 109. – №. 24. – С. 12086-12092.

155. Togashi D.M. Self-aggregation of lipophilic porphyrins in reverse micelles of aerosol OT / D.M. Togashi, S.M. Costa, A.J. Sobral, A.D. Gonsalves // *J. Phys Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – Issue 31. – P. 11344-11356.

156. Andrade S.M. Self-aggregation of free base porphyrins in aqueous solution and in DMPC vesicles / S.M. Andrade, R. Teixeira, S.M. Costa, A.J. Sobral // *Biophys. Chem.* – 2008. – Vol. 133. – Issue 1. – P. 1-10.

158. Akins D. L. Aggregation of tetraaryl-substituted porphyrins in homogeneous solution / D.L. Akins, H.R. Zhu, C. Guo // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – Issue 13. – P. 5420-5425.

159. Arai Y. Cl-Complexation Induced H-and J-Aggregation of meso-Tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin Diacid in Aqueous Solution / Y. Arai, H. Segawa // *J. Phys. Chem. B*. – 2011. – Vol. 115. – Issue 24. – P. 7773-7780.

160. Zhang Y. Acidification and assembly of porphyrin at an interface: counterion matching, selectivity, and supramolecular chirality / Y. Zhang, P. Chen, Y. Ma, S. He, M. Liu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2009. – Vol. 1. – Issue 9. – P. 2036-2043.

161. Avilov I.V. Quantum-chemical and experimental kinetical investigation of the porphyrin diacids: role of the counterions in non-radiative deactivation of the excited electronic states / I.V. Avilov, A.Y. Panarin, V.S. Chirvony // *Chem. Phys. Lett*. – 2004. – Vol. 389. – Issue 4. – P. 352-358.

162. Zhou M. Orientation change of porphyrin in aggregate caused by counterion / M. Zhou, S. Ouyang, Z. Liu, G. Lu, S. Gao, Z. Li // *Vibrational Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 49. – Issue 1. – P. 7-13.

163. Yamamoto S. Counterion-Dependent Morphology of Porphyrin Aggregates Formed at the Liquid/Liquid Interface Studied by Total Internal Reflection Resonant Rayleigh and Raman Scattering Microscopy / S. Yamamoto, H. Watarai // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – Issue 32. – P. 12417-12424.

164. De Luca G. Aggregation properties of hyperporphyrins with hydroxyphenyl substituents / G. De Luca, A. Romeo, L.M. Scolaro // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – Issue 29. – P. 14135-14141.

165. Li X. Exciton coupling of tetra (p-hydroxyphenyl) porphyrin controlled by substituents of counterions in Triton X-100 micellar solution / X. Li, D. Li, W. Zeng, G. Zou, Z. Chen // *J. Phys Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – Issue 6. – P. 1502-1506.

166. Scolaro L.M. Nucleation effects in the aggregation of water-soluble porphyrin aqueous solutions / L.M. Scolaro, M. Castriciano, A. Romeo, A.

Mazzaglia, F. Mallamace, N. Micali // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* – 2002. – Vol. 304. – Issue 1. – P. 158-169.

167. Pasternack R.F. Aggregation kinetics of extended porphyrin and cyanine dye assemblies / R.F. Pasternack, C. Fleming, S. Herring, P.J. Collings, G. DeCastro, E.J. Gibbs // *Biophys. Journ.* – 2000. – Vol. 79. – Issue 1. – P. 550-560.

168. Slavnova T.D. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes / T.D. Slavnova, A.K. Chibisov, H. Gorner // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – Vol. 109. – Issue 21. – P. 4758-4765.

169. Chibisov A.K. Kinetics of salt-induced J-aggregation of an anionic thiocarbocyanine dye in aqueous solution / A.K. Chibisov, H. Gorner, T.D. Slavnova // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 390. – Issue. 1. – P. 240-245.

170. Продан Е.А. Закономерности топохимических реакций / Е.А. Продан, М.М. Павлюченко, С.А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.

171. Кожинов А.Н. Исследование формы, структуры и размеров J-агрегатов тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфина методами светорассеяния / А.Н. Кожинов, А.К. Чибисов // Тезисы X Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов. – Иваново, 2009, С.125-126.

172. Scolaro L.M. Unusual optical properties of porphyrin fractal J-aggregates / L.M. Scolaro, A. Romeo, M.A. Castriciano, N. Micali // *Chem. Commun.* – 2005. – Issue 24. – P. 3018-3020.

173. Mallamace F. Experimental evidence for self-similar structures in the aggregation of porphyrins in aqueous solutions / F. Mallamace, N. Micali, S. Trusso, L.M. Scolaro, A. Romeo, A. Terracina, R. Pasternack // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76. – Issue 25. – P. 4741-4744.

174. Micali N. Fractal aggregation in aqueous solutions of porphyrins / N. Micali, L.M. Scolaro, A. Romeo, F. Mallamace // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* – 1998. – Vol. 249. – Issue 1. – P. 501-510.

175. Mallamace F. Fractal aggregation of dyes such as porphyrins and related compounds under stacking / F. Mallamace, N. Micali, A. Romeo, L.M. Scolaro // *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* – 2000. – Vol. 5. – Issue 1. – P. 49-55.

176. Mallamace F. Crossover in the kinetic growth process of porphyrin aggregation / F. Mallamace, L.M. Scolaro, A. Romeo, N. Micali // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82. – Issue 17. – P. 3480-3483.

177. Micali N. Light absorption study of aggregating porphyrin in aqueous solutions / N. Micali, L.M. Scolaro, A. Romeo, F. Mallamace // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 57. – Issue 5. – P. 5766-5770.

178. Micali N. Evidence of the early stage of porphyrin aggregation by enhanced Raman scattering and fluorescence spectroscopy / N. Micali, V. Villari, A. Romeo, M.A. Castriciano, L.M. Scolaro // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 76. – Issue 1. – P. 011404 (1-6).

179. Micali N. Fractal structures in homo-and heteroaggregated water soluble porphyrins / N. Micali, A. Romeo, R. Lauceri, R. Purrello, F. Mallamace, L.M. Scolaro // *J. Phys Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – Issue 40. – P. 9416-9420.

180. Micali N. From fractal to nanorod porphyrin J-aggregates. Concentration-induced tuning of the aggregate size N. Micali, V. Villari, M.A. Castriciano, A. Romeo, L.M. Scolaro // *J. Phys Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – Issue. 16. – P. 8289-8295.

181. Rai R. Aggregation of a model porphyrin within poly (ethylene glycol)(PEG): effect of water, PEG molecular weight, ionic liquids, salts, and temperature / R. Rai, V. Kumar, S. Pandey // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – Issue 16. – P. 7263-7273.

182. Maiti N.C. Controlled J-aggregation of porphyrins by cationic surfactants / N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy // *Curr. Sci.* – 1996. – Vol. 70. – Issue 11. – P. 997-999.

183. Li X. Neutral porphyrin J-aggregates in premicellar SDS solution / X. Li, D. Li, M. Han, Z. Chen, G. Zou // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2005. – Vol. 256. – Issue 2. – P. 151-156.

184. Gandini S.C.M. Interaction of the tetra (4-sulfonatophenyl) porphyrin with ionic surfactants: aggregation and location in micelles / S.C.M. Gandini, V.E. Yushmanov, I.E. Borissevitch, M. Tabak // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – Issue 19. – P. 6233-6243.

185. Santiago P.S. Interaction of cationic water-soluble meso-tetrakis (4-N-methylpyridiniumyl) porphyrin (TMPyP) with ionic and nonionic micelles: aggregation and binding / P.S. Santiago, S.C. Gandini, L.M. Moreira, M. Tabak // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2008. – Vol. 12. – Issue 8. – P. 942-952.

186. Tominaga T. Interactions between an anionic porphyrin and cationic surfactants in water / T. Tominaga, S. Endoh, H. Ishimaru // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – Vol. 64. – Issue 3. – P. 942-948.

187. Santiago P.S. Interaction of meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin with cationic CTAC micelles investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) and electron paramagnetic resonance (EPR) / P.S. Santiago, D. de Sousa Neto, L.R. Barbosa, R. Itri, M. Tabak // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 316. – Issue 2. – P. 730-740.

188. Santiago P.S. On the localization of water-soluble porphyrins in micellar systems evaluated by static and time-resolved frequency-domain fluorescence techniques / P.S. Santiago, S.C. Gandini, D. de Sousa Neto, M. Tabak // *Colloids Surf. B*. – 2008. – Vol. 65. – Issue 2. – P. 247-256.

189. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб. Химия. 1992. – 280 с.

190. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс – М.: Мир, 1991. – 544 с.

191. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Иенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: Бином, 2009. – 528 с.

192. Aswal V.K. Counterions in the growth of ionic micelles in aqueous electrolyte solutions: A small-angle neutron scattering study / V.K. Aswal, P.S. Goyal // *Phys. Rev. E* – 2000. – Vol. 61. – Issue 3. – P. 2947-2953.

193. Водолазкая Н.А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2014. – 459 с.

194. Gohain B. Hydrophobicity-induced deprotonation of dye in dye-submicellar surfactant systems / B. Gohain, P.M. Saikia, S. Sarma, S.N. Bhat, R.K. Dutta // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – Issue 12. – P. 2617-2620.

195. Mandal S. Surfactant-Assisted Porphyrin Based Hierarchical Nano/Micro Assemblies and Their Efficient Photocatalytic Behavior / S. Mandal, S.K. Nayak, S. Mallampali, A. Patra // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – Issue 1. – P. 130–136.

196. Kadish K.M. Micellar effects on the aggregation of tetraanionic porphyrins. Spectroscopic characterization of free-base meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin, (TPPS) H₂, and (TPPS) M (M= zinc (II), copper (II), and vanadyl) in aqueous micellar media / K.M. Kadish, G.B. Maiya, C. Araullo, R. Guillard // *Inorg. Chem.* – 1989. – Vol. 28. – Issue 14. – P. 2725-2731.

197. Zhang Y.H. Deprotonation of Meso-tetra(p-hydroxyphenyl) Porphyrin with a Hexadecyl Chain in CTAB Micellar Microenvironment / Y.H. Zhang, L. Guo, Q.-S. Li // *Gaodeng xuexiao huaxue xuebao (Chemical Research in Chinese Universities).* – 1997. – Vol. 18. – Issue 10. – P. 1703-1705.

198. Goncalves P.J. Effects of interaction with CTAB micelles on photophysical characteristics of meso-tetrakis (sulfonatophenyl) porphyrin / P.J. Goncalves, L.P.F. Aggarwal, C.A. Marquezin, A.S. Ito, L. De Boni, N.B. Neto, J.J. Rodrigues, S.C. Zilio, I.E. Borissevitch // *J. Photochem. Photobiol.* – 2006. – Vol. 181. – Issue 2. – P. 378-384.

199. Fan D.-M. UV-Vis Spectral Behavior of 5,10,15,20-tetra-(4-carboxyphenyl) Porphyrin (TCPP) in SDS Micelle / D.-M. Fan, X.-H. Zhao, S.-M. Shuang // *Fenxi Kexue Xuebao (Journal of Analytical Science).* – 2008. – Vol. 24. – Issue 2. – P. 209-229.

200. Li X. The interaction of 2-hydroquinone-5,10,15,20-tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrin with surfactants: solubilization and J-aggregates // X. Li,

Y. Xie, Z. Chen, G. Zou // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2005. – Vol. 61. – Iss. 11-12. – P. 2468-2473.

201. Русанов А.И. Супрамолекулярная хиральность додецилсульфата натрия / А. И. Русанов, А. Г. Некрасов // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80, Вып. 8. – С. 1258-1259.

202. Русанов А.И. Оптическая активность поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов, А. Г. Некрасов // *Доклады Академии наук.* – 2010. – Т. 434. – Вып. 4. – С. 496-498.

203. Barber D.C. Atropisomer-specific formation of premicellar porphyrin J-aggregates in aqueous surfactant solutions / D.C. Barber, R.A. Freitag-Beeston, D.G. Whitten // *Journ. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – Issue 10. – P. 4074–4086.

204. Qiu W.G. Interaction of water-soluble cationic porphyrin with anionic surfactant / W.G. Qiu, Z.F. Li, G.M. Bai, S.N. Meng, H.X. Dai, H. He // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2007. – Vol. 68. – Issue 5. – P. 1164-1169.

205. Федулова И.Н. Синтез и свойства липофильных и амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов. Автореф. дисс. к.х.н., М., 2007, 23 стр.

206. Busby C.A. A Convenient Preparation of meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin / C.A. Busby, R.K. Dinello, D. Dolphin // *Can. J. Chem.* – 1975. – Vol. 53. – Issue 11. – P. 1554-1555.

207. 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 // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2015. – Vol. 19. – Issue 7. – P. 845–851.

208. 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. – Vol. 8. – Issue 3. – P. 244 – 251.

209. Зуев Ю.Ф. Самодуффузия додецилсульфата натрия в предмицеллярных и низкокцентрированных мицеллярных растворах в

присутствии фонового электролита / Ю.Ф. Зуев, Р.Х. Курбанов, Б.З. Идиятуллин, О.Г. Усъяров // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – С. 482-487.

210. Gradova M.A. 5,10,15,20-Tetra-(p-carboxyphenyl)porphyrin J-aggregate self-assembly in submicellar aqueous anionic surfactant solutions / M.A. Gradova, A.V. Lobanov // Mendeleev Commun. – 2015. – Vol. 25. – Issue 3. – P. 180–181.

211. 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. РАН. Сер. хим. – 2015. – Вып. 4. – С. 806–811.

212. On growth and form: Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics (NATO ASI Series) / Ed. by H.E. Stanley, N. Ostrowsky N. – Dordrecht, Boston, Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – 308 p.

213. Mandelbrot BB. Fractals: Form, Chance, and Dimension – San Francisco: W.H. Freeman & Company, 1977. – 365 p.

214. Gradova M.A. Photophysical properties and aggregation behavior of transition metal tetraphenylporphyrin tetrasulfonate complexes in microheterogeneous media / M.A. Gradova, A.V. Lobanov // Macroheterocycles. – 2013. – Vol. 6. – Issue 4. – P. 340–344.