

## СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.373.3:541.14:539.19

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ВОЗБУЖДЕННЫХ $S_1$ - И $T_1$ -СОСТОЯНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО ИСКАЖЕННЫХ МЕЗО-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНОВ

© 2012 г. Е. И. Сагун\*, Э. И. Зенькевич\*\*, В. Н. Кнюкыгто\*, А. Ю. Панарин\*,  
А. С. Семейкин\*\*\*, Т. В. Любимова\*\*\*

\* Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

\*\* Белорусский национальный технический университет, 220027 Минск, Беларусь

\*\*\* Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

E-mail: sagun@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 26.01.2012 г.

Проведен сравнительный анализ спектральных свойств и фотофизических параметров пространственно искаженных октаметилпорфиринов (ОМР) при изменении числа (от 1 до 4) и положения объемных мезо-фенильных заместителей в жидких растворах при 293 К и твердых средах при 77 К. Обосновано, что для ряда исследованных соединений, характеризующихся высокой степенью непланарных искажений, существенные изменения спектрально-кинетических свойств синглетных и триплетных состояний при 293 К в жидких растворах обусловлены динамической релаксацией тетрапиррольного макроцикла, вызванной стерическими взаимодействиями мезо-фенилов с соседними объемными группами  $\beta$ - $\text{CH}_3$ . Затухание  $T_1$ -состояний моно- и ди-мезо-фенилзамещенных (*транс*) молекул ОМР в жидких растворах носит биэкспоненциальный характер, свидетельствующий о конформационных перестройках макроцикла в состоянии  $T_1$ . Впервые измерена фосфоресценция пространственно искаженных безметалльных молекул ОМР в твердых растворах при 77 К. Обосновано, что уменьшение времени жизни и квантового выхода фосфоресценции, наблюдающееся по мере роста числа мезо-фенильных заместителей при 77 К, связано с последовательным увеличением вероятности безызлучательной интеркомбинационной конверсии, вызванным понижением энергии уровня  $T_1$  в ряду исследованных соединений. Обнаружено, что пространственно искаженные тетрапиррольные макроциклы в жестких средах при 77 К в основном состоянии представлены двумя конформационными формами. Установлено, что константы скорости кислородного тушения возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -электронных состояний плоских и пространственно искаженных молекул порфиринов близки между собой и слабо зависят от характера искажения макроцикла. Показано, что квантовый выход генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ ) исследуемыми соединениями зависит от числа мезо-фенильных заместителей в молекуле ОМР и определяется характером конформационной динамики тетрапиррольного макроцикла при 293 К.

#### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени на основании данных рентгеноструктурного анализа, кинетической спектроскопии в сочетании с методами спектроскопии одиночных молекул обосновано [1–5], что молекулы тетрапиррольных соединений *in vivo* не распределены равномерно по объему, а включены в состав структурно организованных пигментных комплексов различного функционального назначения (например, антенные комплексы и реакционные центры фотосинтеза, гемопротейны и др.). Установлено, что структурная организация тетрапиррольных комплексов и их взаимодействие с локальным окружением играют принципиальную роль в направленности и эффективности первичных фотоиндуцированных процессов (перенос энергии и электрона), протекающих в природных фотосинтезирующих системах [6–9]. При этом молекулы хромофоров

в таких комплексах, как правило, находятся в непланарных лабильных конформациях, обусловленных специфическими взаимодействиями с группировками микроокружения. В этих условиях неплоские искажения тетрапиррольных макроциклов в основном и возбужденных состояниях различной мультиплетности существенно влияют как на оптические свойства, так и на окислительно-восстановительные, каталитические и электроно-транспортные характеристики молекул, тем самым контролируя протекание физиологических процессов *in vivo* и *in vitro* [4, 10–12].

Успехи, достигнутые в исследовании биологических систем, стимулировали разработку и исследование фотофизики искусственных гетерогенных супрамолекулярных ансамблей, моделирующих процессы переноса энергии или фотоиндуцированного разделения заряда в природных фотосинтетических комплексах, струк-

турная организация которых определяется как ковалентной связью, так и нековалентными взаимодействиями различной природы [13–16]. В этом отношении молекулы тетрапиррольных соединений, характеризующиеся уникальным набором структурных свойств, химических и оптических характеристик, являются подходящими элементами для формирования мультимолекулярных систем целевого назначения, функциональные параметры которых можно направленно варьировать в широких пределах [17–27]. Было установлено, что непланарность тетрапиррольных макроциклов характерна и для искусственных мультипорфириновых систем. Как правило, формирование таких систем приводит к стерическим взаимодействиям молекулярных фрагментов, сопровождающимся статическими и динамическими неплоскими искажениями порфиринового макроцикла. Поэтому наблюдаемые в ряде случаев изменения параметров дезактивации возбужденных состояний, фотокаталитических и окислительно-восстановительных свойств взаимодействующих субъединиц могут быть обусловлены не только чисто электронными эффектами, но и изменением конформационного состояния реагентов.

Хорошо известно, что порфириновый макроцикл относительно легко деформируется, и такая деформация может явиться средством тонкого регулирования ферментативных и фотокаталитических свойств природных порфиринов [12, 28–31]. Концепция неплоских деформаций тетрапиррольных макроциклов, привлекаемая для объяснения различных биохимических функций систем *in vivo*, стимулировала работы по химическому синтезу и изучению структурных и спектрально-люминесцентных свойств пространственно искаженных, так называемых “гибридных” порфиринов, в которых нарушение планарности  $\pi$ -сопряженного макроцикла (симметрия  $D_{2h}$ ) вызвано наличием и взаимным расположением объемных периферических заместителей [32–40]. Так, например, стерические взаимодействия, возникающие между тетра*мезо*-фенильными заместителями и  $\beta$ -алкильными группами исходной молекулы октаэтилпорфирина (ОЕР), приводят к внеплоскостной деформации и формированию седлообразной (*saddle*) конформации  $\pi$ -сопряженного макроцикла молекулы октаэтилтетрафенилпорфирина (ОЕТРР). Было установлено, что молекулы такого типа имеют сильно уширенные и bathochromно сдвинутые спектры поглощения. При этом флуоресценция этих соединений, характеризующаяся большим Stokesовым сдвигом ( $\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) при 293 К, сильно потушена за счет возрастания внутримолекулярных безызлучательных переходов, обусловленных ростом вероятностей внутренней ( $S_1 \rightsquigarrow S_0$ ) и интеркомбинационной ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ) конверсии [11, 12, 19, 32–35].

Проведенные нами ранее исследования [41–53] показали, что спектрально-кинетические свойства долгоживущего метастабильного триплетного состояния планарной молекулы ОЕР существенно изменяются при введении в нее одного или двух *мезо*-фенильных заместителей (5-PhOEP и 5,15-PhOEP соответственно) и являются чувствительными параметрами, характеризующими динамическую непланарность порфиринового макроцикла, обусловленную стерическими взаимодействиями объемных периферических заместителей. Теоретические расчеты, проведенные нами с использованием теории функционала плотности (density functional theory, DFT), по оптимизации структуры молекулы 5-PhOEP показали, что фотоиндуцируемый переход этой молекулы в возбужденном состоянии  $T_1$  в непланарную конформацию приводит к существенному уменьшению энергетического зазора  $\Delta E(T_1-S_0)$  с 1.33 эВ, характерного для плоской молекулы ОЕР, до 0.45 эВ для молекулы 5-PhOEP [51]. Это вызывает существенный рост вероятности безызлучательного интеркомбинационного перехода ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ) и сопровождается значительным сокращением ( $\sim$  в 300 раз) времени жизни состояния  $T_1$  при 293 К.

Наш интерес к *мезо*-фенилзамещенным порфиринам был обусловлен тем, что для моделирования процессов фотоиндуцированного разделения зарядов *in vivo* в донорно-акцепторных комплексах широко используются синтетические порфирины и их химические димеры, ковалентно связанные через фенильный спейсер [13, 19, 28, 30] с различными по природе акцепторами электрона. Поэтому при исследовании закономерностей фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭЛ) в таких системах необходимо учитывать непосредственное влияние *мезо*-фенильного фрагмента на дезактивацию возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний порфириновых субъединиц (стерические факторы и эффекты неплоской конформационной динамики макроциклов).

Анализ имеющейся литературы свидетельствует о том, что в работах по изучению влияния непланарных конформаций на фотофизику свободных оснований тетрапиррольных макроциклов в большинстве случаев использовались октаалкилпорфирины, имеющие объемные заместители как в  $\beta$ -положениях пиррольных колец, так и во всех четырех *мезо*-положениях макроцикла, что приводило к значительным искажениям плоскости порфирина уже в основном состоянии  $S_0$  [54–58]. В этом плане получение спектральной корреляции для ряда пространственно искаженных порфиринов с различной и закономерно изменяющейся степенью искажения макроциклов необходимо для интерпретации механизмов структурных перестроек этих соеди-

нений в возбужденных электронных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояниях, а также для детального анализа последовательного влияния степени конформационной непланарности на спектральные и фотофизические свойства пространственно искаженных молекул порфиринов.

Имеющиеся в этом направлении публикации [59, 60] были основаны на стратегии формирования пространственно искаженных порфиринов, по которой исследование и анализ спектральных и фотофизических свойств исходной молекулы тетрафенилпорфирина (ТРР) проводился в условиях последовательного введения объемных этильных ( $-C_2H_5$ ) заместителей в  $\beta$ -положения пиррольных колец макроцикла. В то же время целенаправленные исследования взаимосвязи фотофизических свойств и возможных структурных деформаций в последовательном ряду моно-, ди- (*цис*-, *транс*-), три- и тетра*мезо*-фенилзамещенных молекул октаалкилпорфиринов (имеющих отличную от ТРР пространственную симметрию и энергетику верхних заполненных молекулярных орбиталей), позволяющие заполнить существующий в данном направлении "конформационный пробел", не проводились.

В данной работе приведены результаты систематического исследования спектрально-кинетических параметров и квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции, а также времени жизни возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний непланарных октаметилпорфиринов при 293 и 77 К, в которых отклонения от планарности вызваны контактными стерическими взаимодействиями объемных периферических  $\beta$ -пиррольных метильных ( $-CH_3$ ) групп с последовательно возрастающим числом (от 1 до 4) и изменяющимся расположением *мезо*-фенильных заместителей в порфириновом макрокольце. Определены константы скорости кислородного тушения возбужденных электронных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний и эффективности генерации синглетного кислорода ( $^1\Delta_g$ ) для ряда *мезо*-фенилзамещенных октаметилпорфиринов (ОМР) в условиях конформационной динамики тетрапиррольных макроциклов при 293 К.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные формулы и используемые обозначения исходных молекул октаметил- и октаэтилпорфирина (ОМР и ОЕР соответственно) и *мезо*-фенилзамещенных производных ОМР приведены на рис. 1. Синтез, очистка, установление структуры и идентификация исследуемых соединений были проведены в Ивановском государственном химико-технологическом университете по методикам, описанным в [61]. Спектрально-кинетические измерения при 293 К были проведены в толуоле. С целью устранения эффектов аг-

регации при 77 К спектры поглощения, измеряемые при повышенных концентрациях ( $C \sim 5 \times 10^{-5}$  М), регистрировались в прозрачном стеклуемом 2-метилтетрагидрофуране, обладающем хорошей растворимостью для исследуемых соединений. Спектры и квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции разбавленных ( $C \leq 10^{-6}$  М) растворов порфиринов при 77 К регистрировались в стеклующейся смеси неполярных растворителей метилциклогексан-толуол (6 : 1). Для исключения возможности образования кислых форм при 77 К (см., например, [39]) в случае тетра*мезо*-фенилзамещенной молекулы ОМР к раствору добавляли 0.5% диметиламина. Все эксперименты выполнялись в свежеприготовленных растворах. Спектры поглощения регистрировались на автоматическом двухлучевом спектрофотометре Cary-500 M (Varian, USA) с использованием кварцевых кювет  $10 \times 10$  мм (Type 111 QS, Germany). Основные спектрально-люминесцентные исследования и измерения кинетических параметров затухания флуоресценции ( $\tau_S$ ) и фосфоресценции ( $\tau_{\text{фосф}}$ ) были выполнены на высокочувствительных автоматизированных лабораторных установках. Времена жизни возбужденных состояний  $T_1$  ( $\tau_T$ ), а также эффективность генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ ) измерялись на лабораторном универсальном измерительном комплексе. Фотовозбуждение исследуемых образцов производилось второй гармоникой ( $\lambda = 532$  нм) частотного Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (ЛТИ-401) с активной модуляцией добротности (энергия импульса  $E = 1-5$  мДж с разбросом  $\pm 5\%$ , длительность  $\Delta t_{1/2} = 15$  нс). Для уменьшения влияния аннигиляционных эффектов концентрации исследуемых растворов порфиринов составляли  $\sim 10^{-6}$  М. Откачку растворов (для удаления растворенного кислорода) проводили до остаточного давления  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. При измерении квантовых выходов флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  и фосфоресценции  $\Phi_{\text{фосф}}$  исследуемых соединений в качестве эталона использовался ОЕР ( $\Phi_{\text{фл}} = 0.09$  при 293 К) [25].

Бимолекулярные константы скорости тушения возбужденных триплетных ( $T_1$ ) и синглетных ( $S_1$ ) состояний исследуемых соединений молекулярным кислородом  $k_T$  и  $k_S$  при 293 К рассчитывались по формуле

$$k_{T,S} = \left[ (\tau_{T,S})^{-1} - (\tau_{T,S}^0)^{-1} \right] / [O_2], \quad (1)$$

где  $\tau_T$  и  $\tau_S$  – времена жизни возбужденных  $T_1$ - и  $S_1$ -состояний в присутствии кислорода,  $\tau_T^0$  и  $\tau_S^0$  – времена жизни этих состояний в дегазированных растворах,  $[O_2]$  – концентрация растворенного кислорода в толуоле, равная  $1.8 \times 10^{-3}$  М.

Измерение квантового выхода генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ ) основывалось на сравни-

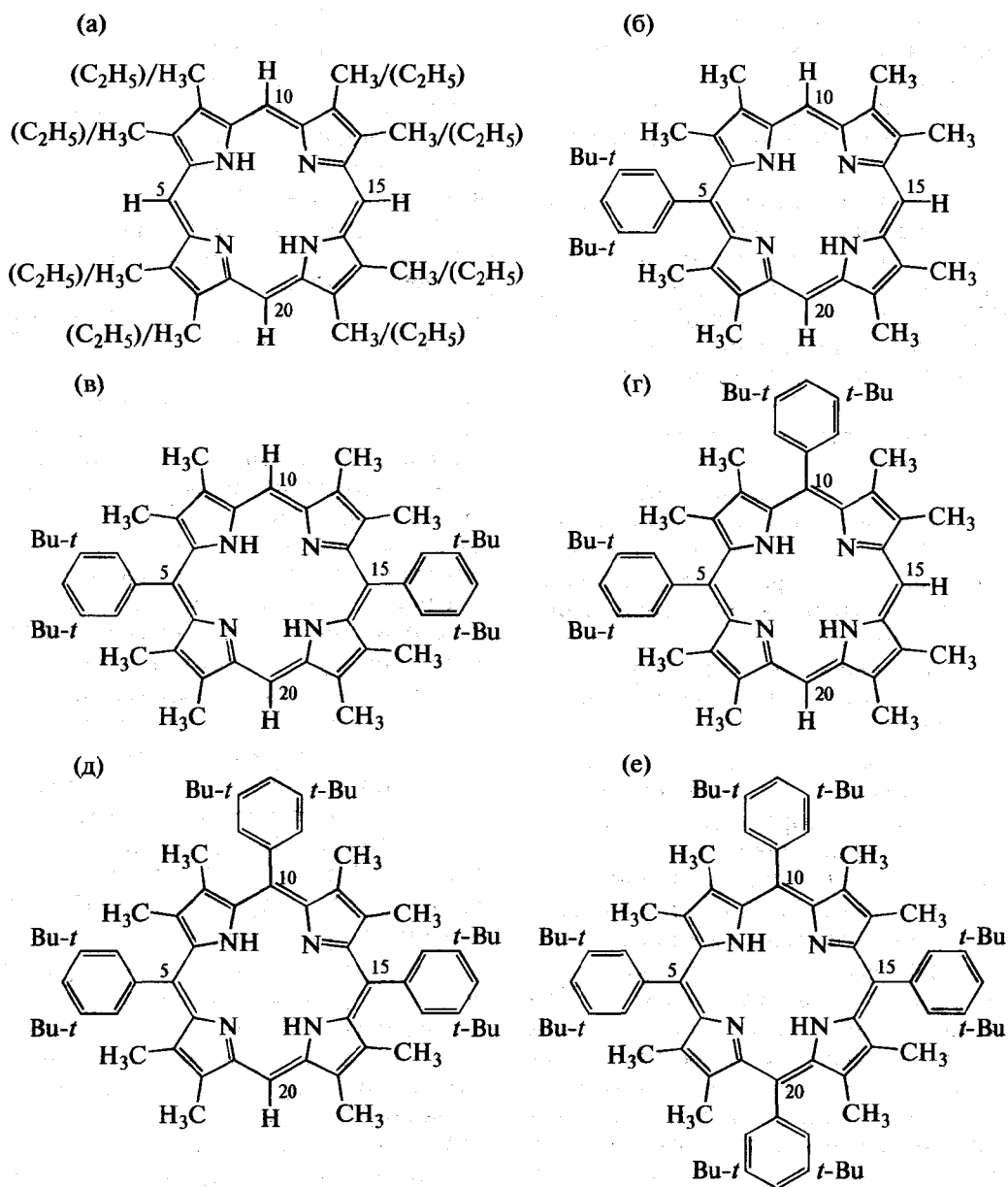


Рис. 1. Структурные формулы и используемые обозначения  $\beta$ -октаалкилзамещенной молекулы порфирина (а) и ее мезо-фенилзамещенных производных (б–е): а – ОМР(ОЕР), б – 5-PhOMP, в – 5,15-PhOMP, г – 5,10-PhOMP, д – 5,10,15-PhOMP, е – 5,10,15,20-PhOMP. Для увеличения растворимости исследуемых порфиринов в *мета*-положения мезо-фенильных колец были введены *трет*-бутильные (*t*-Bu) группы.

тельном анализе интенсивностей фотосенсибилизированной люминесценции синглетного кислорода ( ${}^1\Delta_g$ ) исследуемого соединения ( $I_X$ ) и эталона ( $I_0$ ) при  $\lambda = 1.27$  мкм. В том случае, когда исследуемое соединение и эталон находились в одном и том же растворителе, величина  $\gamma_{\Delta}^X$  для исследуемого соединения определялась по формуле

$$\gamma_{\Delta}^X = \gamma_{\Delta}^0 I_X \beta_0 / I_0 \beta_X, \quad (2)$$

где  $\gamma_{\Delta}^0$  – квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода эта-

лона,  $\beta_X = (1 - 10^{-D_X})$  и  $\beta_0 = (1 - 10^{-D_0})$  – доли поглощенного света исследуемым соединением и эталонным раствором на длине волны возбуждения. Значения интенсивностей  $I_X$  и  $I_0$  получали путем усреднения ( $\sim 30$  импульсов лазера) и экстраполяции экспериментальных данных к максимальной интенсивности лазерного возбуждения. Оптическая плотность  $D$  исследуемых и эталонных растворов на длине волны возбуждения не превышала 0.2 при длине оптического пути 10 мм. При измерениях значений  $\gamma_{\Delta}^X$  в качестве эталон-

ного соединения использовался Pd-мезопорфирин, Pd-MP ( $\gamma_{\Delta}^0 = 1.0$ ). Относительные ошибки измерений для исследуемых параметров составляли  $\pm 3\%$  для  $\tau_S$ ,  $\pm 7\%$  для  $\tau_T$ ,  $\pm 5\%$  для  $k_S$ ,  $\pm 10\%$  для  $k_T$ ,  $\pm 12-15\%$  для  $\gamma_{\Delta}$ . Подробное описание аналитических приборов, экспериментальных установок, эталонных соединений, а также методик измерений изложено в ссылках, приведенных в работах [24, 25, 41–53].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектрально-кинетические свойства мезо-фенилзамещенных ОМР

Анализ полученных результатов показывает, что введение мезо-фенильных заместителей в молекулу ОМР проявляется в существенном изменении ее спектрально-люминесцентных характеристик. Как видно из рис. 2, увеличение числа мезо-фенильных заместителей приводит к последовательному батохромному смещению коротковолновой В-полосы (Core) и длинноволновой полосы поглощения  $Q_X(0, 0)$  (кривая 1), а также спектров флуоресценции исследуемых соединений (кривая 2). При этом наблюдается значительное уширение (от  $300 \text{ см}^{-1}$  для 5-PhOMP до  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  для 5,10,15,20-PhOMP) и одновременное уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции  $Q_X(0, 0)$  по отношению к соответствующим вибранным  $Q_X(0, 1)$  полосам (до 5,10-PhOMP включительно). Однако для соединений 5,10,15-PhOMP и 5,10,15,20-PhOMP, имеющих максимальное число мезо-фенильных заместителей, наблюдается менее выраженная структурированность полос, а также заметный рост относительной интенсивности полосы поглощения  $Q_X(0, 0)$  и соответствующей полосы в спектре флуоресценции этих соединений. Такое поведение  $Q_X(0, 0)$ -полос поглощения и флуоресценции при мезо-фенильном замещении октаалкилпорфиринов объясняется в рамках четырехорбитальной модели Гоутермана [62]. Из нее следует, что интенсивность длинноволновых  $Q_X(0, 0)$ -полос поглощения (а следовательно, и флуоресценции) порфиринов определяется разностью энергий ( $\Delta E$ ) двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) типов  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$ , т.е. чем больше абсолютная величина

$$\text{const}[{}^1E(a_{1u}e_g) - {}^1E(a_{2u}e_g)]^2 = \\ = A[Q_X(0, 0)]/A[Q_X(0, 1)],$$

тем слабее квазизапрет для перехода  $S_0-S_1$  и тем сильнее интенсивность этого перехода в поглощении. Результаты квантово-химических расчетов показывают [62], что при октаалкильном замещении по  $\beta$ -положениям пиррольных колец  $\pi$ -сопряженного макроцикла (как в случае ОМР

или ОЕР) имеет место ситуация, при которой энергии соответствующих ВЗМО определяются неравенством  $E(a_{1u}) > E(a_{2u})$ . При введении фенильного кольца в мезо-положение макроцикла октаалкилпорфиринов энергия ВЗМО типа  $a_{2u}$  молекулы 5-PhOMP растет, а фактор  $[{}^1E(a_{1u}e_g) - {}^1E(a_{2u}e_g)]^2$  становится меньше, т.е. интенсивность  $Q_X(0, 0)$ -полосы падает по сравнению с исходным соединением. Однако при дальнейшем мезо-фенильном замещении (переход к 5,10,15-PhOMP и 5,10,15,20-PhOMP) ситуация с энергиями ВЗМО становится противоположной, т.е.  $E(a_{2u}) > E(a_{1u})$ , а абсолютное значение параметра  $[{}^1E(a_{1u}e_g) - {}^1E(a_{2u}e_g)]^2$  вновь увеличивается, и соответственно интенсивность  $Q_X(0, 0)$ -полосы снова возрастает.

Из данных, приведенных на рис. 2 и в таблице, следует, что при 293 К в ряду исследованных соединений стоксов сдвиг между полосами поглощения и флуоресценции ( $\Delta\nu$ ) не остается постоянным, а заметно возрастает с увеличением числа мезо-фенильных заместителей. Так, для молекул ОМР с моно- (5-PhOMP) или симметричным димезо-фенильным (транс-) замещением (5,15-PhOMP) стоксов сдвиг составляет  $25-50 \text{ см}^{-1}$  и практически совпадает с аналогичным значением для ОЕР, что является типичным для большинства порфиринов с плоским макроциклом. Из рентгеноструктурных данных известно [12, 63], что моно- и симметричные димезо-фенилзамещенные порфирины в исходном состоянии  $S_0$  в кристаллической форме являются планарными и характеризуются небольшим растяжением вдоль направления, по которому присоединены мезо-фенильные заместители. В этом плане можно полагать, что в жидких растворах конформационный состав моно- и симметричных димезо-фенилзамещенных порфиринов в исходном состоянии  $S_0$  сохраняется, и соответственно поглощение и флуоресцентные свойства в этом случае близки к таковым, характерным для обычных планарных порфиринов.

В то же время наблюдаемое сильное уширение полос поглощения для соединений 5,10-PhOMP; 5,10,15-PhOMP и 5,10,15,20-PhOMP при 293 К свидетельствует о более существенных деформациях порфиринового макроцикла уже в основном состоянии  $S_0$ . Известно, что наличие большого числа мезо-фенильных колец по соседству с объемными  $\beta$ -алкильными заместителями в молекулах порфиринов приводит к стерическим взаимодействиям этих молекулярных фрагментов и сопровождается неплоскостными искажениями  $\pi$ -сопряженного тетрапиррольного макроцикла в основном состоянии [11, 12, 32, 34, 56–59]. Следует отметить, что для этих соединений также наблюдается последовательный рост (от 170 до  $880 \text{ см}^{-1}$ ) величины стоксова сдвига  $\Delta\nu$ , свиде-

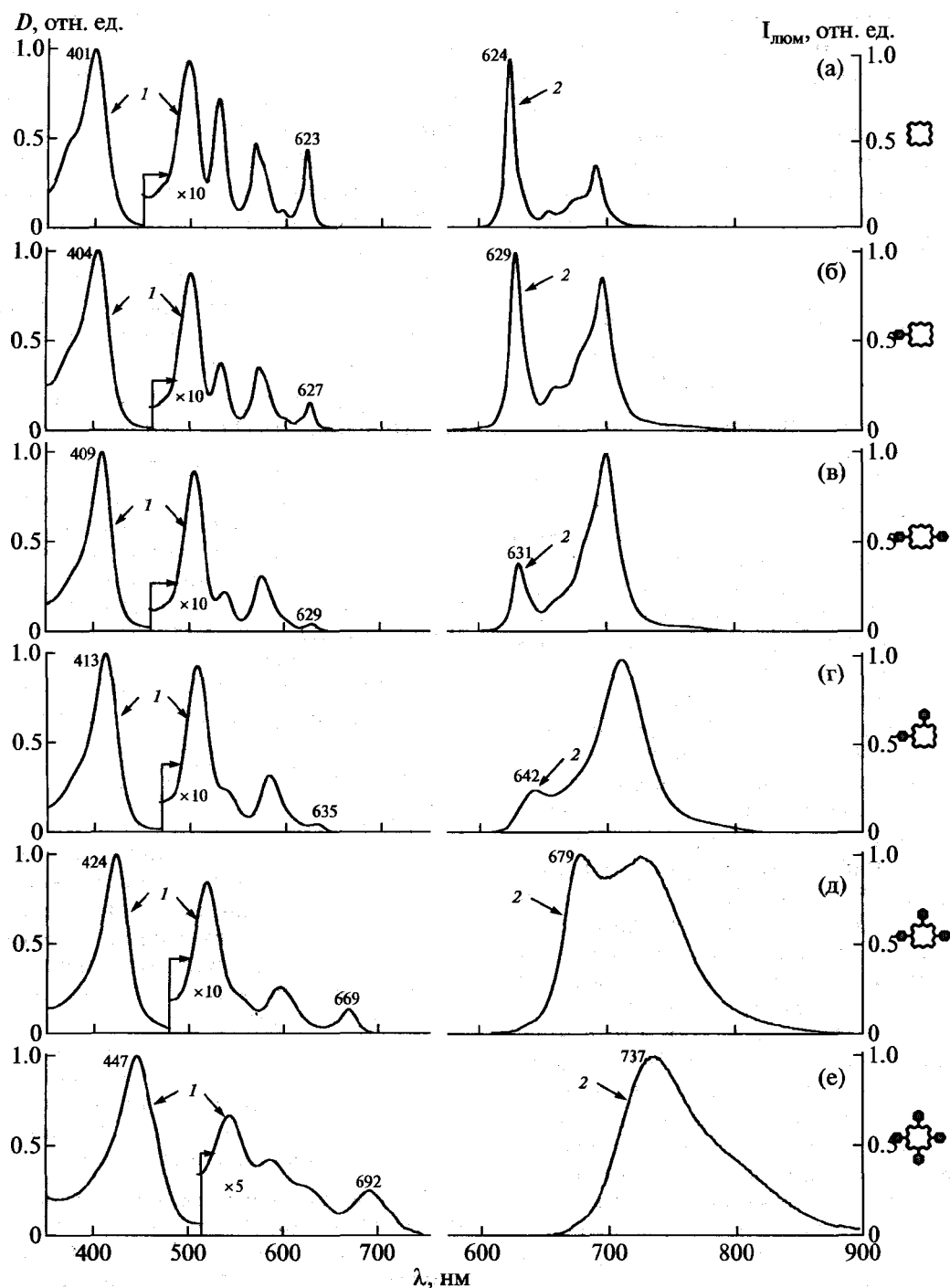


Рис. 2. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) в толуоле при 293 К: ОЕР (а), 5-PhOMP (б), 5,15-PhOMP (в), 5,10-PhOMP (г), 5,10,15-PhOMP (д), 5,10,15,20-PhOMP (е),  $l = 1$  см. Обсуждаемые структурные особенности молекул этих соединений приведены справа в виде пиктограмм.

тельствующий о динамической структурной релаксации тетрапиррольного макроцикла при 293 К уже в возбужденном состоянии  $S_1$ .

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при последовательном увеличении числа (и положения) мезо-фенильных заместителей вре-

мена жизни  $\tau_S^0$  и квантовые выходы  $\Phi_{\text{фл}}$  флуоресценции исследуемых соединений в жидких обескислороженных растворах монотонно уменьшаются. Причем эта тенденция особенно ярко выражена для соединений с большим количеством мезо-фенильных заместителей. Так, напри-

Спектрально-люминесцентные свойства и фотофизические характеристики мезо-фенилзамещенных октаметилпорфиринов

Порфирин	Поглощение $\lambda_{\text{Сорр}}, \text{нм}$ (293/77 К)	Поглощение $\lambda_{Q_x(0,0)}, \text{нм}$ (293/77 К)	Флуоресценция $\lambda_{Q_x(0,0)}, \text{нм}$ (293/77 К)	Стоксов сдвиг $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ (293/77 К)	Фосфоресценция $\lambda_{Q_x(0,0)}, \text{нм}$ (77 К)	$\tau_S^0, \text{нс}$ (293 К)	$\tau_S, \text{нс}$ (293 К)
ОЕР*	401/399	623/616	624/617	25/25	771	19.1	12.4
5-PhOMP	404/401	627/621	629/625	50/100	790	17.6	11.6
5,15-PhOMP	409/406	629/622	631/626	50/100	794	15.4	11.0
5,10-PhOMP	413/411	635/630	642/634	170/100	823	9.5	7.4
5,10,15-PhOMP	424/420	669/665	679/669	220/100	916	5.2	4.5
5,10,15,20-PhOMP	447/449	692/690	737/694	880/100	1000	~1.0	~1.0

Порфирин	$\Phi_{\text{фл}} \times 10^2$ (293/77 К)	$\tau_T^0, \text{мкс}$ (293 К)	$\tau_T, \text{нс}$ (293 К)	$\tau_{\text{фосф}}, \text{мс}$ (77 К)	$\Phi_{\text{фосф}} \times 10^4$ (77 К)	$\gamma_{\Delta}$
ОЕР*	9.0/14.0	1200	330	16.0	6.3	0.75
5-PhOMP	6.0/10.0	11.6/62.5	340	10.9	1.0	0.75
5,15-PhOMP	5.0/8.5	8.8/40.3	325	11.6	0.7	0.58
5,10-PhOMP	3.5/6.0	1.3	340	3.7/8.0	1.2	0.15
5,10,15-PhOMP	2.0/3.4	0.6	290	1.5/4.5	0.7	0.06
5,10,15,20-PhOMP	0.5/0.8	2.8	285	~0.5	~0.1	0.54

\* Из-за плохой растворимости ОМР в толуоле в качестве данных для исходного планарного порфирина взяты характеристики ОЕР, имеющего аналогичные с ОМР спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства.

мер, длительность флуоресценции  $\tau_S^0$  молекулы ОМР при моно- и димезо-фенильном замещении сокращается незначительно по сравнению с молекулой ОЕР, тогда как у молекулы 5,10,15,20-PhOMP значение  $\tau_S^0$  при 293 К сокращается почти в 20 раз, а квантовый выход флуоресценции становится порядка 0.5%.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по величинам стока сдвига  $\Delta\nu$  и тушению флуоресценции свидетельствует о том, что пространственно искаженные октаметилпорфирины, имеющие большое количество мезо-фенильных заместителей, в состоянии  $S_1$  подвержены динамической релаксации в наиболее энергетически выгодную конформацию (см. энергетическую диаграмму потенциальных поверхностей на рис. 3). Как видно из этого рисунка, переход в энергетически выгодную конформацию (точка  $F$ ) в жидких растворах при 293 К определяется значением энергетического барьера  $\Delta E_1$ , обусловленного характером искажения  $\pi$ -сопряженного макроцикла. Для этой реорганизованной конформации порфиринового макроцикла следует ожидать роста вероятностей внутренней  $S_1(F) \rightsquigarrow S_0$  (d, рис. 3) и интеркомбинаторной  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  (г, рис. 3) конверсии [32, 56, 58], обусловленного правилом энергетического зазора и ростом фактора Франка-Кондона

для безызлучательных переходов [64]. В этом случае при увеличении числа (и положения) мезо-фенильных заместителей в молекуле ОМР происходит последовательное усиление вклада процессов  $S_1(F) \rightsquigarrow S_0$  и  $(S_1 \rightsquigarrow T_1)$  в безызлучательную дезактивацию флуоресцентного состояния  $S_1$ , проявляющееся в заметном сокращении длительности и квантового выхода флуоресценции исследуемых порфиринов при 293 К.

Следует подчеркнуть, что наиболее значительные изменения вероятностей релаксационных процессов при комнатной температуре наблюдаются для  $T_1$ -состояний молекул ОМР при последовательном мезо-фенильном замещении, как это было впервые показано нами для моно- и димезо-замещенных молекул ОЕР (5-PhOER и 5,15-PhOER [41–49]). Как видно из таблицы, в обескислороженных толуольных растворах при 293 К время жизни  $T_1$ -состояний  $\tau_T^0$  для всех мезо-фенилзамещенных производных ОМР оказывается существенно короче по сравнению с исходной молекулой. Так, при 293 К время жизни  $T_1$ -состояния  $\tau_T^0$  исходной молекулы  $\beta$ -алкилпорфирина составляет 1200 мкс, тогда как для всех типов мезо-фенилзамещенных молекул это время резко сокращено и варьирует в диапазоне от 62.5 до 0.5 мкс. Обнаруженный эффект последовательного сокращения  $\tau_T^0$  для мезо-фенилзаме-

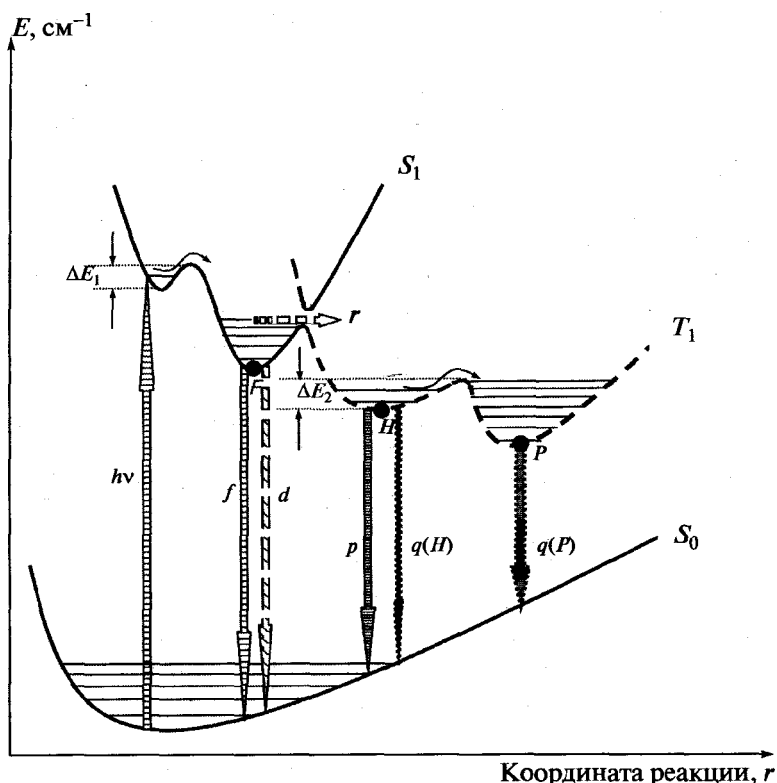


Рис. 3. Схематическое представление потенциальных поверхностей, описывающих основное  $S_0$ - и локально возбужденные  $S_1$ - и  $T_1$ -электронные состояния, а также фотоиндуцированные электронные переходы между ними;  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  — потенциальные барьеры для конформационных перестроек мезо-фенилзамещенных производных ОМР при 293 К. Вероятности излучательных и безызлучательных переходов указаны следующим образом:  $f$  — флуоресценция ( $S_1 \rightarrow S_0$ ),  $d$  — внутренняя конверсия ( $S_1 \rightsquigarrow S_0$ ),  $r$  — интеркомбинационная конверсия ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ),  $p$  — фосфоресценция ( $T_1 \rightarrow S_0$ ),  $q(H)$  и  $q(P)$  — интеркомбинационные переходы ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ) из триплетного в основное состояние для неравновесной (H) и равновесной (P) конформаций тетрапиррольного макроцикла.

шенных молекул ОМР при 293 К вызван динамикой конформационных перестроек макроцикла в  $T_1$ -состоянии. Как это было впервые обосновано нами ранее [41–49], такая конформационная динамика порфиринового макроцикла в  $T_1$ -состоянии обусловлена контактными стерическими взаимодействиями увеличивающегося числа мезо-фенильных колец с объемными метильными заместителями, находящимися в  $\beta$ -положениях пиррольных колец  $\pi$ -сопряженного макроцикла.

Обращает на себя внимание тот факт, что для мезо-фенилзамещенных 5-PhOMP и 5,15-PhOMP при 293 К кинетика дезактивации  $T_1$ -состояния носит биэкспоненциальный характер (см. таблицу и рис. 4а). Эти результаты указывают на наличие двух разных конформаций макроцикла указанных соединений в триплетном состоянии при комнатных температурах. В данном случае можно полагать, что после фотовозбуждения и последующей интерконверсии ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ) в долгоживущее триплетное состояние (точка H, рис. 3) для этих соединений возможна дальнейшая структур-

ная реорганизация макроцикла в иную энергетически более выгодную конформацию с меньшим значением энергетического зазора  $\Delta E(T_{1(P)} - S_0)$ , где точка P обозначает минимальную энергию равновесной конформации на гиперповерхности, описывающей потенциальную энергию  $T_1$ -состояния (рис. 3). Как и в случае дезактивации состояния  $S_1$ , уменьшение энергетического зазора  $\Delta E(T_1 - S_0)$  приводит к росту вероятности безызлучательной дезактивации  $T_1$ -состояния. Кроме того, известно, что дисторсия порфиринового макроцикла и активизация внеплоскостных колебательных мод приводит к усилению вероятностей интеркомбинационных переходов за счет роста вкладов одноцентровых интегралов перекрытия  $n$ -орбиталей центральных атомов азота и  $\pi$ -орбиталей макроцикла [65], а также в результате увеличения матричных элементов спин-орбитального взаимодействия  $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$  и  $\langle T_1 | H_{SO} | S_0 \rangle$ , снимающего строгий запрет на спин-запрещенные переходы [66]. В итоге реализация каждого из этих факторов в отдельности или их одновремен-



ное действие вызывают падение квантового выхода флуоресценции и сокращение длительностей возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -электронных состояний порфиринов.

Таким образом, биэкспоненциальный характер времен затухания  $T_1$ -состояния непланарных порфиринов  $\tau_T^0$  при 293 К свидетельствует о конформационных перестройках макроцикла в триплетном состоянии. Следует отметить, что результирующие времена жизни  $T_1$ -состояний этих конформаций определяются в итоге как значением барьера  $\Delta E_2$  (обуславливающего конформационный переход), так и значениями энергетических зазоров  $\Delta E(T_{1(H)}-S_0)$  и  $\Delta E(T_{1(P)}-S_0)$  (фактор Франка-Кондона). Можно полагать, что в случае 5-PhOMP короткоживущая компонента с  $\tau_T^0 = 11.6$  мкс характеризует длительность  $T_1$ -состояния этой молекулы в неравновесной Н-конформации, тогда как долгоживущая компонента  $\tau_T^0 = 62.5$  мкс отражает время жизни этой же молекулы в равновесной Р-конформации. Как видно из таблицы, с ростом числа *мезо*-фенильных заместителей (переход от 5-PhOMP к 5,15-PhOMP) длительности обеих компонент последовательно сокращаются. С одной стороны, этот экспериментальный факт может быть связан с уменьшением энергетических барьеров  $\Delta E_2$  (ослабление жесткости порфиринового макроцикла и облегчение конформационных перестроек возможны за счет уменьшения  $\pi$ -порядков связей). С другой стороны, сокращение длительностей обеих компонент может быть обусловлено ростом вероятностей безызлучательных интеркомбинационных переходов  $T_{1(H)} \rightsquigarrow S_0$  и  $T_{1(P)} \rightsquigarrow S_0$  в основное состояние ( $q(H)$  и  $q(P)$ , рис. 3).

Однако, как видно из таблицы, в случае непланарных в исходном состоянии молекул 5,10-PhOMP и 5,10,15-PhOMP длительность  $T_1$ -состояния этих соединений сильно сокращена и носит однокомпонентный характер. Это может быть обусловлено резким уменьшением времени жизни короткоживущей компоненты из-за малой величины барьера  $\Delta E_2$  и невозможностью ее регистрации в наносекундном временном диапазоне. Вместе с тем данные, приведенные в таблице, показывают, что длительность  $T_1$ -состояния молекулы 5,10,15,20-PhOMP ( $\tau_T^0 = 2.8$  мкс) заметно больше по сравнению с таковыми, измеренными для 5,10-PhOMP и 5,10,15-PhOMP. Эти различия можно объяснить тем, что первоначальная конформация  $T_1$ -состояния наиболее искаженного порфирина 5,10,15,20-PhOMP, реализующаяся после осуществления интеркомбинационного перехода ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ), является оптимальной, а переход в иные конформации является энергетически невыгодным.

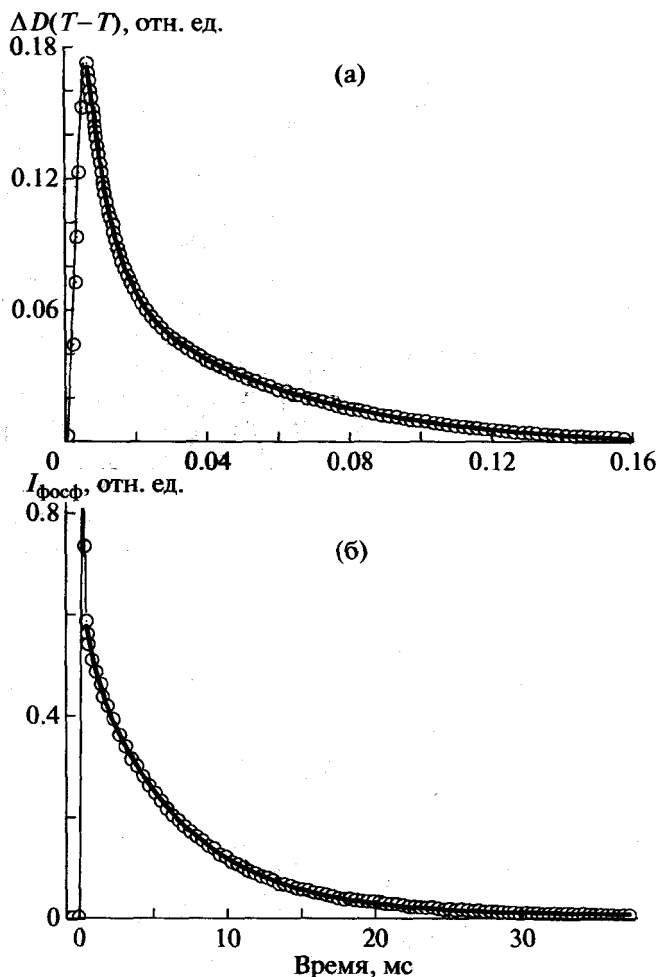
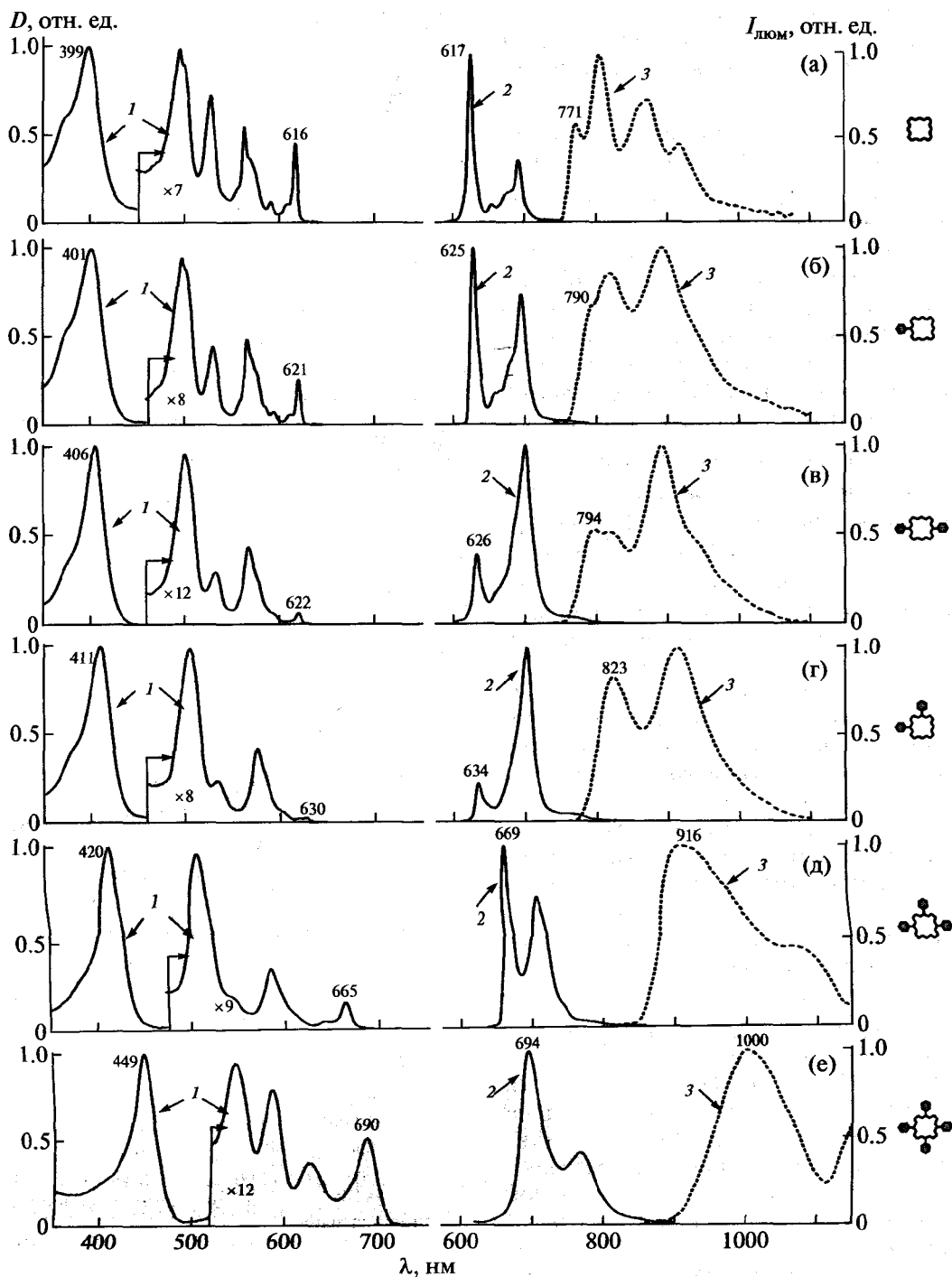


Рис. 4. Кинетики затухания Т-Т-поглощения 5-PhOMP (а, толуол, 293 К,  $\lambda_{\text{наб}} = 460$  нм) и фосфоресценции 5,10-PhOMP (б, метилциклогексан-толуол 6:1, 77 К,  $\lambda_{\text{наб}} = 820$  нм). Двухкомпонентная аппроксимация кинетических кривых проводилась по формуле  $y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$ .  $y_0 = 0.0093 \pm 0.0032$  (а),  $0.0023 \pm 0.0006$  (б);  $A_1 = 0.1121 \pm 0.0087$  (а),  $0.0707 \pm 0.0048$  (б);  $t_1 = (11.6081 \pm 0.5812)$  мкс (а),  $(3.7246 \pm 0.1815)$  мс (б);  $A_2 = 0.0582 \pm 0.0048$  (а),  $0.5186 \pm 0.0321$  (б);  $t_2 = (62.5156 \pm 3.3614)$  мкс (а),  $(8.0086 \pm 0.4306)$  мс (б);  $R^2 = 0.99878$  (а),  $0.99825$  (б). Кружки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

Как видно из данных, приведенных в таблице и на рис. 5, при понижении температуры от 293 до 77 К для всех исследованных *мезо*-фенилзамещенных производных ОМР в жестких стеклообразных матрицах наблюдаются гипсохромное смещение ( $\Delta\lambda \approx 2-7$  нм) и резкое сужение полос поглощения. При этом широкие спектры флуоресценции наиболее искаженных порфириновых макроциклов, имеющих 3 или 4 *мезо*-фенильных заместителя, становятся более структурированными с хорошо разрешенными полосами  $Q_x(0, 0)$



**Рис. 5.** Низкотемпературные спектры поглощения (1) в 2-метилтетрагирофуране, флуоресценции (2) и фосфоресценции (3) ОЕР (а), 5-PhOMP (б), 5,15-PhOMP (в), 5,10-PhOMP (г), 5,10,15-PhOMP (д) в смеси растворителей метилциклогексан + толуол (6:1), 5,10,15,20-PhOMP (е) в смеси растворителей толуол + диметиламин (0.5%),  $l = 1$  см,  $T = 77$  К. Справа приведены пиктограммы обсуждаемых соединений.

и  $Q_X(0, 1)$ . Следует отметить, что интенсивности полос  $Q_X(0, 0)$  в спектрах поглощения и флуоресценции исследуемых порфиринов при 77 К проявляют зависимость от числа мезо-фенильных заместителей (рис. 5), аналогичную наблюдаемой

для этих же соединений при 293 К (рис. 2). Существенной особенностью низкотемпературных спектров поглощения и флуоресценции (в отличие от этих же спектров при 293 К) является слабая зависимость величины стоксова сдвига ( $\Delta\nu$ )

от характера и степени пространственного искажения тетрапиррольного макроцикла. В большинстве случаев величина  $\Delta\nu$  не превышает  $100 \text{ см}^{-1}$  и свидетельствует об отсутствии значительных конформационных перестроек исследуемых пространственно искаженных порфиринов в  $S_1$ -состоянии в жестких матрицах при 77 К.

Из данных, приведенных в таблице и на рис. 5, следует, что последовательный переход от исходной молекулы ОЕР к моно-, ди-, три- и тетра-*мезо*-фенилзамещенным ОМР при 77 К проявляется в красном смещении спектров флуоресценции с одновременной трансформацией четырехполосного спектра в двухполосный. Как известно [43–45, 49], такая трансформация спектров отражает переход от  $\beta$ -алкилзамещенных по пиррольным кольцам порфиринов к структурам, близким к тетрафенилпорфируну (ТРР). Если учесть тот факт, что ди- (*цис*-), три- и тетра-*мезо*-фенилзамещенные ОМР в основном состоянии  $S_0$  находятся в непланарных конформациях [11, 12], то наблюдаемые нами низкотемпературные спектры флуоресценции следует отнести именно к этим формам пространственно искаженных порфиринов. Отметим, что флуоресценция пространственно искаженных безметалльных молекул ОМР в литературе не описана и зарегистрирована нами впервые.

Анализ кинетики затухания флуоресценции непланарных молекул ОМР при 77 К (таблица и рис. 4б) показывает, что в низкотемпературных стеклюющих матрицах также наблюдается сокращение длительности флуоресценции  $\tau_{\text{фосф}}$  при последовательном увеличении числа *мезо*-фенильных заместителей. Так, например, при 77 К переход от исходной молекулы октаалкилпорфирина к 5,10,15-PhOMP приводит к сокращению длительности  $\tau_{\text{фосф}}$  и квантового выхода  $\Phi_{\text{фосф}}$  флуоресценции в пределах одного порядка. Как отмечалось выше, такие же структурные изменения при 293 К в жидких растворах сопровождаются резким сокращением времени жизни  $T_1$ -состояния  $\tau_T^0$  в 2000 раз (таблица). Приведенные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в жестких средах при 77 К устраняется основная причина резкого сокращения длительности триплетных состояний, обусловленная динамической релаксацией энергии фотовозбуждения, вызванной конформационными перестройками тетрапиррольного макроцикла в  $T_1$ -состоянии при 293 К (переход из Н-конформации в Р-конформацию, рис. 3). Последовательное уменьшение значений  $\tau_{\text{фосф}}$  и  $\Phi_{\text{фосф}}$ , наблюдающееся по мере роста числа *мезо*-фенильных заместителей при 77 К, связано с систематическим увеличением вероятности безызлучательной интеркомбинационной конверсии ( $q(H)$ ), вызван-

ном понижением энергии  $T_1$ -уровня (рост фактора Франка-Кондона для энергетического зазора  $\Delta E(T_{1(H)} - S_0)$ ) в ряду исследованных соединений (рис. 3 и данные таблицы по максимуму флуоресценции).

Вместе с тем, как видно из рис. 4б и таблицы, для соединений 5,10-PhOMP и 5,10,15-PhOMP кинетика затухания флуоресценции носит биэкспоненциальный характер даже при 77 К в твердых средах, когда конформационные перестройки макроцикла исключены. Отметим также, что процентное соотношение двух компонент варьирует и при переходе от 5,10-PhOMP к 5,10,15-PhOMP, при котором возрастает доля короткоживущей компоненты. Эти факты указывают на то, что пространственно искаженные тетрапиррольные макроциклы могут находиться в основном состоянии не в одной конформации, а существовать в виде равновесия нескольких конформаций. Присутствие нескольких конформаций пространственно искаженных макроциклов одного и того же порфирина в растворе в основном ( $S_0$ ) и в возбужденном  $T_1$ -состоянии подтверждается данными ЯМР [67], ЭПР [68, 69] и спектрами комбинационного рассеяния [70–72].

Особый интерес в данной работе представляли исследования эффективности процессов взаимодействия пространственно искаженных порфиринов с молекулярным кислородом в жидких растворах. Отметим лишь те фундаментальные вопросы, решение которых составило основу этой части исследований. 1. Будут ли наблюдаться специфические отличия в процессах взаимодействия молекулярного кислорода с плоскими и пространственно искаженными тетрапиррольными соединениями? 2. Как влияет характер и степень пространственных искажений в ряду исследованных соединений на контактные взаимодействия с молекулой кислорода (стерические затруднения) и эффективность обменных процессов, приводящих к “кислородному тушению” возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -электронных состояний и фотосенсибилизированной генерации “синглетного кислорода”? Кинетические данные по дезактивации  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний для всех исследованных соединений в обескислороженных растворах ( $\tau_S^0$  и  $\tau_T^0$ ) и в присутствии молекулярного кислорода ( $\tau_S$  и  $\tau_T$ ) при 293 К приведены в таблице. Вычисленные на основании этих значений и формулы (1) константы скорости тушения возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний исследуемых соединений молекулярным кислородом  $k_S = (1.4–1.6) \times 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$  и  $k_T = (1.0–1.5) \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$  свидетельствуют о том, что эффективности тушения возбужденных электронных состояний плоских (ОЕР) и пространственно искаженных молекул *мезо*-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов

близки между собой и слабо зависят от характера искажения тетрапиррольного макроцикла.

Процессы конформационных перестроек, происходящие в триплетных состояниях пространственно искаженных порфиринов при 293 К и сопровождающиеся усилением вероятности безызлучательной дезактивации ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ), а также резким сокращением длительности  $T_1$ -состояний, проявляются также в заметном падении квантового выхода генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$  в ряду исследованных соединений. Так, при переходе от исходной незамещенной молекулы к 5,10,15-PhOMP наблюдается сокращение  $\tau_T^0$  в 2000 раз, а  $\gamma_\Delta$  уменьшается более чем на порядок. Исключение в этом ряду соединений составляет молекула 5,10,15,20-PhOMP, у которой относительно большая (по сравнению, например, с 5,10,15-PhOMP) длительность триплетного состояния при 293 К ( $\tau_T^0 = 2.8$  мкс) обеспечивает достаточно благоприятные условия для осуществления диффузионного контакта с молекулой растворенного кислорода и последующей эффективной фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода.

Полученные результаты по фотофизике пространственно искаженных мезо-фенилзамещенных октаметилпорфиринов и эффективности генерации ими синглетного кислорода необходимо учитывать при формировании мультипорфириновых структур различного функционального назначения и при синтезе стерически напряженных молекул порфиринов, предлагаемых в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГПНИ "Электроника и фотоника 2.3.03" и ГПНИ "Конвергенция 3.2.08".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sener M.K., Olsen J.D., Hunter C.N., Schulten K. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2007. V. 104. № 40. P. 15723–15728.
2. Unterkofler S., Pflöck T., Southall J., Cogdell R.J., Koehler J. // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. P. 711–716.
3. Kodis G., Liddell P.A., de la Garza L., Clausen P.C., Lindsey J.S., Moore A.L., Moore T.A., Gust D. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 2036–2048.
4. Sigfridsson E., Ryde U. // J. Biol. Inorg. Chem. 2003. V. 8. P. 273–282.
5. Gall A., Sogalia E., Gulbinas V., Ilioaia O., Robert B., Valkunas L. // Biochim. et Biophys. Acta Bioenergetics. 2010. V. 1797. № 8. P. 1465–1469.
6. Lee H., Cheng Y.-C., Fleming G.R. // Science. 2007. V. 316. № 5830. P. 1462–1465.
7. Cheng Y.C., Fleming G.R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2009. V. 60. P. 241–262.
8. Ivashin N., Larsson S. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 12124–12133.
9. Raszewski G., Diner B.A., Schlodder E., Renger T. // Biophys. J. 2008. V. 95. № 1. P. 105–119.
10. Scheidt W.R., Lee Y.J. // Structure and Bonding / Ed. by Buchler J.W. Berlin.: Springer-Verlag, 1987. V. 64. P. 1–70.
11. Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. № 1. P. 31–42.
12. Senge M.O. // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 1. P. 239–347.
13. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C., Shulga A.M., Bachilo S.M., Rempel U., Willert A. // Chem. Phys. 2002. V. 275. № 1/3. P. 185–209.
14. Sakurai T., Tashiro K., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Osuka A., Muranaka A., Uchiyama M., Kim J., Ha S., Kato K., Takata M., Aida T. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 17. P. 6537–6540.
15. Bottari G., Suanzes J.A., Trukhina O., Torres T. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 8. P. 905–913.
16. Colvin M.T., Ricks A.B., Scott A.M., Smeigh A.L., Carmieli R., Miura T., Wasielewski M.R. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 5. P. 1240–1243.
17. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. // Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications / Ed. by Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S., Stevenson Ranch, California.: Amer. Sci. Publ., 2002. V. 2. P. 301–348.
18. Albinsson B., Mertensohn A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 7338–7351.
19. Lee J.-E., Yang J., Gunderson V.L., Wasielewski M.R., Kim D. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 284–289.
20. Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications / Ed. by Kim D. Yonsei University, Seoul, Korea: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. Singapore, 2011. 765 p.
21. Okamoto K., Fukuzumi S. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 13922–13923.
22. Handbook of Carbon Nano Materials // Ed. by D'Souza F., Kadish K.M. V. 1. Synthesis and Supramolecular Systems. V. 2. Electron Transfer and Applications. USA: World Scientific, 2011.
23. Harvey P.D., Stern C., Gros C.P., Guillard R. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2010. V. 14. № 1. P. 55–63.
24. Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкишто В.Н., Шульга А.М., Бачило С.М. // Успехи химии порфиринов / Под ред. Толубчикова О.А. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2004. Т. 4. С. 76–104.
25. Соловьев К.Н., Кнюкишто В.Н., Цвирко М.П., Градошко А.Т. // Опт. и спектр. 1976. Т. 41. В. 6. С. 964–970.
26. Kaunisto K., Chukharev V., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3819–3825.
27. Martelli C., Canning J., Khoury T., Skivesen N., Kristensen M., Huyang G., Jensen P., Neto C., Sum T.J., Hovgaard M.B., Gibson B.C., Crossley M.J. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 12. P. 2310–2316.
28. Aratani N., Osuka A., Cho H.S., Kim D. // J. Photochem. Photobiol. C. 2002. V. 3. № 1. P. 25–52.
29. Ogoshi H., Mizutani T., Hayashi T., Kuroda Y. // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M.,

- Guilard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 6. P. 279–341.
30. *Gust D., Moore T.A.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 8. P. 153–190.
  31. *Chambron J.-C., Heitz V., Sauvage J.-P.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 6. P. 1–42.
  32. *Gentemann S., Medforth C.J., Ema T., Nelson N.Y., Smith K.M., Fajer J., Holten D.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 245. P. 441–447.
  33. *Barkigia K.M., Nurco D.J., Renner M.W., Melamed D., Smith K.M., Fajer J.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 322–326.
  34. *Chirvony V.S., van Hoek A., Galievsky V.A., Sazanovich I.V., Schaafsma T.J., Holten D.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 9909–9917.
  35. *Retsek J.L., Gentemann S., Medforth C.J., Smith K.M., Chirvony V.S., Fajer J., Holten D.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6690–6693.
  36. *Andreasson J., Zetterqvist H., Kajanus J., Martensson J., Albinsson B.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 41. P. 9307–9314.
  37. *Sazanovich I.V., Galievsky V.A., van Hoek A., Schaafsma T.J., Malinovskii V.L., Holten D., Chirvony V.S.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 7818–7829.
  38. *Kyrychenko A., Andreasson J., Martensson J., Albinsson B.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 48. P. 12613–12622.
  39. *Chirvony V.S., Avilov I.V., Panarin A.Yu., Malinovskii V.L., Galievsky V.A.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 434. P. 116–120.
  40. *Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 33. P. 7723–7733.
  41. *Кнюкшто В.Н., Сазун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И.* // ЖПС. 1998. Т. 65. № 4. С. 471–475.
  42. *Кнюкшто В.Н., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Bachilo S.M.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 297. № 1–2. P. 97–108.
  43. *Кнюкшто В.Н., Сазун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И.* // Хим. физ. 1999. Т. 18. № 5. С. 30–39.
  44. *Кнюкшто В.Н., Sagun E.I., Shulga A.M., Bachilo S.M., Zenkevich E.I.* // Chem. Phys. Rep. 1999. V. 18. № 5. P. 855–872.
  45. *Zenkevich E.I., Knyukshto V.N., Sagun E.I., Shulga A.M., Bachilo S.M.* // J. Fluoresc. 2000. V. 10. № 1. P. 55–68.
  46. *Кнюкшто В.Н., Сазун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Старухин Д.А., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 1. С. 76–87.
  47. *Кнюкшто В.Н., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Shulga A.M., Starukhin D.A., Bachilo S.M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 361. P. 77–82.
  48. *Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Сазун Е.И., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 59–68.
  49. *Сазун Е.И., Зенькевич Э.И., Кнюкшто В.Н., Шульга А.М.* // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / Под ред. Воропая Е.С., Соловьева К.Н., Умрейко Д.С. Минск: БГУ, 2002. С. 133–150.
  50. *Авилов И.В., Зенькевич Э.И., Сазун Е.И., Шульга А.М., Филатов И.В.* // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 3. С. 394–405.
  51. *Avilov I.V., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Filatov I.V.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 26. P. 5684–5691.
  52. *Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Сазун Е.И., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 431–443.
  53. *Кнюкшто В.Н., Шульга А.М., Сазун Е.И., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 6. С. 954–960.
  54. *Tsuchiya S.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 169. № 6. P. 608–610.
  55. *Takeda J., Ohya T., Sato M.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 183. № 5. P. 384–386.
  56. *Gentemann S., Medforth C.J., Forsyth T.P., Nurco D.J., Smith K.M., Fajer J., Holten D.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 16. P. 7363–7368.
  57. *Charlesworth P., Truscott T.G., Medforth C.J., Smith K.M.* // Chem. Soc. Far. Trans. 1994. V. 90. № 8. P. 1073–1076.
  58. *Gentemann S., Nelson N.Y., Jaquinod L., Nurco D.J., Leung S.H., Medforth C.J., Smith K.M., Fajer J., Holten D.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 7. P. 1247–1254.
  59. *Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6396–6411.
  60. *Roder B., Buchner M., Ruckmann I., Senge M.O.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. P. 1152–1158.
  61. *Семейкин А.С., Шатунов П.А.* // Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2001. Т. 3. С. 47–71.
  62. *Gouterman M.* // The Porphyrins / Ed. by Dolphin D. N.Y.: Academic Press, 1978. V. 3. P. 1–165.
  63. *Senge M.O., Medforth C.J., Forsyth T.P., Lee D.A., Olmstead M.M., Jentzen W., Pandey R.K., Shelnut J.A., Smith K.M.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 7. P. 1149–1163.
  64. *Turro N.* Modern Molecular Photochemistry. Menlo Park, California: The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc. 1978. P. 153–198.
  65. *Bowman M.K.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 48. № 1. P. 17–21.
  66. *Perun S., Tatchen J., Marian C.M.* // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. P. 282–292.
  67. *Medforth C.J., Smith K.M.* // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. № 39. P. 5583–5586.
  68. *Regev A., Galili T., Medforth C.J., Smith K.M., Barkigia K.M., Fajer J., Levanon H.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 10. P. 2520–2526.
  69. *Michaeli S., Soffer S., Levanon H.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 13. P. 1950–1957.
  70. *Shelnutt J.A., Majumder S.A., Sparks L.D., Hobbs J.D., Medforth C.J., Senge M.O., Smith K.M., Miura M., Luo L., Quirke J.M.E.* // J. Raman Spectrosc. 1992. V. 23. № 10. P. 523–529.
  71. *Stichternath A., Schweitzer-Stenner R., Dreybrodt W., Mak R.S.W., Li X.Y., Sparks L.D., Shelnutt J.A., Medforth C.J., Smith K.M.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 15. P. 3701–3708.
  72. *Sparks L.D., Anderson K.K., Medforth C.J., Smith K.M., Shelnutt J.A.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 10. P. 2297–2302.