

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛ-СОДЕРЖАЩИХ ИЗОМЕРОВ ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКТАЭТИЛПОРФИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ**Ю.Б. Иванова, О.А. Дмитриева, А.С. Семейкин, С.Г. Пуховская, Н.Н. Крук, Н.Ж. Мамардашвили**

Юлия Борисовна Иванова*, Ольга Андреевна Дмитриева, Нугзар Жораевич Мамардашвили
Лаборатория координационной химии макроциклических соединений, Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: jjiv@yandex.ru*, dmitrievao.a@yandex.ru, ngm@isc-ras.ru

Александр Станиславович Семейкин, Светлана Геннадьевна Пуховская
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: semeikin@isuct.ru, svetlana.puhovskaya@mail.ru

Николай Николаевич Крук
Кафедра физики, Белорусский государственный технологический университет, Минск, ул. Свердлова
13а, Беларусь
E-mail: m.kruk@belstu.by

В работе проведены флуориметрические измерения ацетонитрильных растворов палладиевых комплексов октаэтилпорфирина, 5,10 –дифенилоктаэтилпорфирина, 5,15 –дифенилоктаэтилпорфирина при 293 К. В качестве стандартов (эталонов) использовался тетрафенилпорфин в толуоле. Определено, что исследуемые соединения различаются архитектурой периферического замещения, и, как следствие, молекулярной конформацией и симметрией, которые определяют скорости внутримолекулярных процессов дезактивации энергии электронного возбуждения. Установлено, что введение в мезо-положения тетрапиррольного макроцикла молекулы октаэтилпорфирина двух фенильных фрагментов заметно меняет спектрально-люминесцентные свойства их палладиевых комплексов. Соединение с соседним расположением фенильных фрагментов 5,10–дифенилоктаэтилпорфирина характеризуется сосредоточенными стерическими взаимодействиями в области одного квадранта макроцикла, содержащего две фенильные группы и расположенный между ними пиррольный фрагмент. Такое расположение фенильных фрагментов приводит к формированию асимметрично искаженного конформера седлообразного типа, о чем свидетельствует bathochromный сдвиг полос в электронном спектре поглощения на 495 см^{-1} . Квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции слабо уменьшается до $4,6 \cdot 10^{-3}$, что объясняется формированием нового конкурирующего канала безызлучательной дезактивации – внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ конверсии, которая характерна для седлообразно искаженных конформеров порфиринов. При размещении фенильных групп в противоположащих мезо-положениях макроцикла 5,15 – дифенилоктаэтилпорфирина, фланкированных алкильными группами в S^b -положениях пиррольных колец, формируется конформер с вытянутым по оси C_m-C_m макроциклом. Это, вероятно, связано с более жесткой молекулярной структурой данного конформера по сравнению с палладий октаэтилпорфирином и отсутствием конформационной динамики в возбужденном S_1 состоянии. В результате bathochromный сдвиг полос в электронном спектре поглощения палладий 5,15 – дифенилоктаэтилпорфирина оказывается меньше и составляет всего 100 см^{-1} , и квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции практически равен квантовому выходу палладиевого комплекса октаэтилпорфирина – $5,4 \cdot 10^{-3}$, что, вероятно, связано с низкой безызлучательной внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ конверсией для 5,15 – дифенилоктаэтилпорфирина по сравнению с 5,10–дифенилоктаэтилпорфирина.

Ключевые слова: палладиевые комплексы порфирина, флуоресценция, изомеры, конформация

FLUORESCENT PROPERTIES OF PHENYL - CONTAINING ISOMERS OF PALLADIUM COMPLEXES OF OCTAETHYLPORPHIN IN ACETONITRILE

Yu.B. Ivanova, O.A. Dmitrieva, A.S. Semeykin, S.G. Pukhovskaya, M.M. Kruk, N.Zh. Mamardashvili

Yulia B. Ivanova*, Olga A. Dmitrieva, Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: jjiv@yandex.ru*, dmitrievao.a@yandex.ru, ngm@isc-ras.ru

Alexander S. Semeykin, Svetlana G. Pukhovskaya

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: semeikin@isuct.ru, svetlana.puhovskaya@mail.ru

Mikolay M. Kruk

Department of Physics, Belarusian State Technological University, Sverdlova st., 13a, Minsk, Belarus

E-mail: m.kruk@belstu.by

The fluorimetric measurements of the acetonitrile solutions of palladium complexes of the octaethylporphyrin, 5,10- biphenyl octaethylporphyrin and 5,15-biphenyl octaethylporphyrin at 293 K were performed. Tetraphenylporphin was used in toluene as standards. It was determined that the studied compounds differ in the architecture of peripheral substitution, and as a result in molecular conformation and symmetry, which determine the rates of intramolecular processes of deactivation of electronic excitation energy. It was established that the introduction of two phenyl fragments into the meso-positions of the tetrapyrrole macrocycle of the octaethylporphyrin molecule markedly changes the spectral-luminescent properties of their palladium complexes. The compound with the adjacent arrangement of phenyl fragments of 5,10-diphenylctaethylporphyrin is characterized by concentrated steric effects in the region of one quadrant of the macrocycle containing two phenyl groups and the pyrrole fragment located between them. This arrangement of phenyl fragments leads to the formation of an asymmetrically distorted saddle-shaped conformer, as evidenced by the bathochromic shift of the bands in the electronic absorption spectrum by 495 cm^{-1} . The quantum yield of $S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence decreases slightly to $4.6 \cdot 10^{-3}$, which is explained by the formation of a new competing non-radiative deactivation channel — the internal $S_1 \rightarrow S_0$ conversion, which is characteristic of distorted saddle-shaped macrocycle. When phenyl groups at opposite meso-positions of the 5.15-diphenyl octaethylporphyrin macrocycle flanked by alkyl groups in the C_b positions of the pyrrole rings, a conformer is formed with a macrocycle elongated along the C_m - C_m axis. This is probably due to the stricter molecular structure of this conformer compared to palladium octaethylporphyrin and the absence of conformational dynamics in the S_1 excited state. As a result, the bathochromic shift of the bands in the electronic absorption spectrum of 5.15 – diphenyl octaethylporphyrin is less than 100 cm^{-1} and the quantum yield of $S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence is almost equal to the quantum yield of the palladium complex of octaethylporphyrin - $5.4 \cdot 10^{-3}$, which is probably due to the low non-radiative internal $S_1 \rightarrow S_0$ conversion for the 5.15-diphenyl octaethylporphyrin compared to the 5.10-diphenyl octaethylporphyrin.

Key words: palladium complexes of porphyrin, fluorescence, isomers, conformation

Для цитирования:

Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Крук Н.Н., Мамардашвили Н.Ж. Флуоресцентные свойства фенил-содержащих изомеров палладиевых комплексов октаэтилпорфина в ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 71–77

For citation:

Ivanova Yu.B., Dmitrieva O.A., Semeykin A.S., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M., Mamardashvili N.Zh. Fluorescent properties of phenyl - containing isomers of palladium complexes of octaethylporphin in acetonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 1. P. 71–77

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические комплексы порфиринов являются важной составляющей многих биохимических молекул, так как принимают участие в широком ряде биологических процессов от переноса кислорода до фотосинтеза, от катализа до пигментационных изменений [1-5]. Свойства этих жизненноважных соединений зависят от особенностей их локальной атомной и электронной структуры, способной к образованию сборок из металлопорфиринов в качестве элементарных строительных элементов для материалов со специализированными свойствами [6]. Фотогальванические системы [7], газовые сенсоры и органические полупроводниковые устройства [8] на основе металлопорфиринов нередко встречаются в промышленной химии. Особый интерес вызывают комплексы порфиринов с палладием. Палладиевые комплексы порфиринов и их гидрированные производные нашли применение в медицине, так как в отличие от свободных оснований обладают заметной фосфоресценцией в ближней ИК области уже при комнатной температуре, что позволяет использовать их в качестве меток для люминесцентного иммуноанализа в биологии и медицине [9-11]. Электронные и стерические эффекты варьируемых заместителей порфиринового макроцикла являются инструментами направленного изменения координационных и кислотно-основных свойств порфиринов, что широко используется для генерации синглетного кислорода и в составе компонентов в органических светодиодах [12-19], а также в ионофорах [20]. Исследования способности порфиринов накапливаться в злокачественных опухолях привели к использованию этих соединений для фотодинамической терапии рака. Однако, оказалось, что свободные основания порфиринов обладают побочным действием – фототоксичностью, а в то же время ряд их металлокомплексов обладают пониженной фототоксичностью, в связи с чем появилась перспектива использования металлопорфиринов в качестве нефототоксичных фотосенсибилизаторов при ранней диагностике злокачественных опухолей. Исходя из выше изложенного, изучение флуоресцентных свойств порфириновых комплексов представляется интересным и обусловлено необходимостью в новых люминесцентных материалах с определенными фотофизическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения растворов металлокомплексов регистрировали на спектрофотометре Cary 100 фирмы Varian. Флуориметрические измерения ацетонитрильных растворов

палладиевых комплексов октаэтилпорфирина (**1**), 5,10-дифенилоктаэтилпорфирина (**2**), 5,15-дифенилоктаэтилпорфирина (**3**) проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301. Спектры растворов соединений **1**, **2**, **3** ^1H ЯМР записаны на спектрометре «Bruker-500» с рабочей частотой 500 МГц в CDCl_3 (внутренний стандарт – ТМС (тетраметилсилан)). Методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных проводились аналогично [21]. В качестве растворителя использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0,03%), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждается исходными спектрами порфиринов. Палладиевые комплексы **1**, **2**, **3** синтезировали по методикам, описанным в [22].

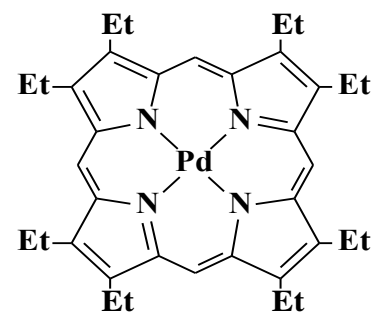
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Флуориметрические измерения ацетонитрильных растворов палладиевых комплексов **1**, **2**, **3** в ацетонитриле при 295 К проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 по методике [21]. В качестве стандартов (эталонов) использовался H_2TPrP , для которого известны литературные значения квантового выхода в толуоле 0,11 [23]. Квантовый выход флуоресценции исследуемых растворов порфиринов и металлопорфиринов в ацетонитриле рассчитывался по стандартной методике [24] по формуле:

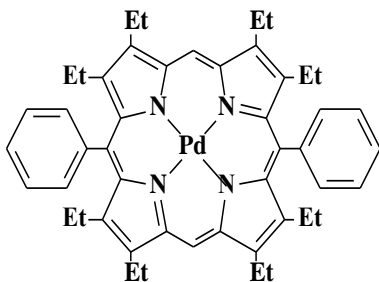
$$Q_x = Q_{st} \frac{I_x A_{st} n_x^2}{I_{st} A_x n_{st}^2}$$

где Q_x и Q_{st} квантовые выходы исследуемого образца и стандарта соответственно, A_x и A_{st} – их оптическая плотность на длине волны возбуждения, I_x и I_{st} – интегральные интенсивности, n_x и n_{st} – показатели преломления растворителя образца и стандарта. Полученные спектры флуоресценции исследуемых образцов в ацетонитриле сопоставлялись с литературными значениями стандарта. Рассчитывались соответствующие интегральные интенсивности флуоресценции.

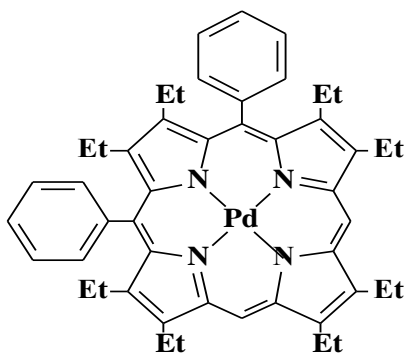
Спектры флуоресценции для **1**, **2**, **3** в ацетонитриле приведены на рис.1 (спектры нормированы на максимум интенсивности флуоресценции). Электронные спектры поглощения **1**, **2**, **3** в ацетонитриле приведены на рис. 2. Параметры электронных спектров поглощения соединений **1**, **2**, **3** и их квантовые выходы флуоресценции представлены в табл. 1, 2. Погрешность флуориметрических измерений составила ~ 10%. Измерения производились при комнатной температуре 295 К.



палладий(II) октаэтилпорфин
1



палладий(II) 5,15-дифенилоктаэтилпорфин
2



палладий(II) 5,10-дифенилоктаэтилпорфин
3

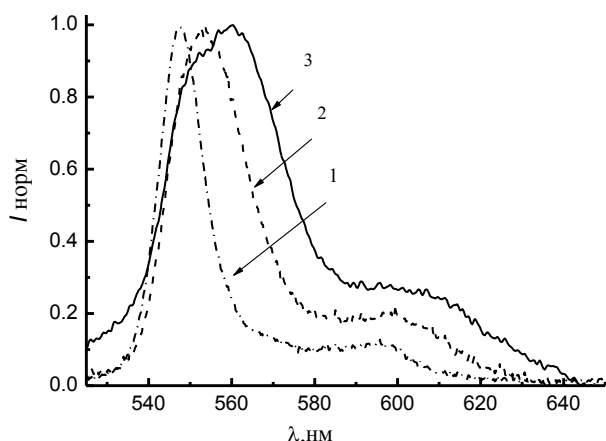


Рис. 1. Спектры флуоресценции для 1, 2, 3 (1) ($1,01 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в ацетонитриле при 295 К, $\lambda_{ex}=509$ нм
Fig. 1. The fluorescence spectra for 1, 2, 3 (1) ($1,01 \cdot 10^{-6}$ mol/l) in acetonitrile at 295 K, $\lambda_{ex}=509$ нм

Таблица 1

Параметры электронных спектров поглощения соединений 1, 2, 3 в ацетонитриле, квантовые выходы, положение пиков флуоресценции при $\lambda_{ex}=509$ нм
Table 1. Parameters of electronic absorption spectra of compounds 1,2,3 in acetonitrile, quantum yields, position of fluorescence peaks at $\lambda_{ex} = 509$ нм

Порфириин	$\lambda_1(lg\varepsilon)$	$\lambda_2(lg\varepsilon)$	$\lambda_3(lg\varepsilon)$
1	388 (3,93)	509 (2,89)	543 (3,39)
2	397 (4,74)	514 (3,82)	546 (3,99)
3	407 (4,80)	524 (3,86)	558 (3,95)

Примечание: ε ($(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) - молярный коэффициент поглощения (молярный коэффициент экстинкции), погрешность в определении по результатам трех параллельных опытов составила 1-3%

Note: ε ($(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) - molar absorption coefficient (molar extinction coefficient), the error value according to the results of three parallel experiments is 1-3%

Таблица 2

Спектрально – флуоресцентные характеристики палладиевых комплексов производных ОЭП были сняты при $\lambda_{ex}=509$ нм

Table 2. Spectral - fluorescence parameters of derivatives palladium complexes of OEP were recorded at $\lambda_{ex}=509$ нм

порфи-рин	$Q_x \cdot 10^{-3}$	λ_{FL} , нм	Радиационное время, нс	Стоксов сдвиг, см^{-1}
1	5,40	547,4; 595,8	0,80	168
2	5,37	553,6; 599,4	0,76	64
3	4,63	560; 595,6	0,52	264

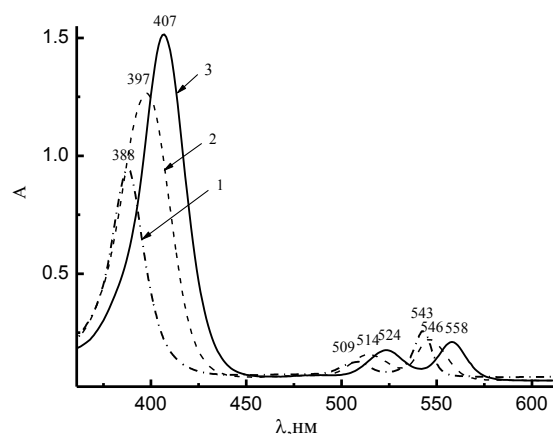


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений 1, 2, 3 в ацетонитриле при 295 К

Fig. 2. The electron absorption spectra of 1, 2, 3 in acetonitrile at 295 K

Исследуемые соединения различаются архитектурой периферического замещения, и, как следствие, молекулярной конформацией и симметрией, которые определяют скорости внутримолекулярных

кулярных процессов дезактивации энергии электронного возбуждения. Так, исходное соединение **1** характеризуется относительно небольшими отклонениями скелетных атомов от средней плоскости макроцикла, и в первом приближении макроцикл порфиринового лиганда может считаться плоским. Поскольку алкильные заместители не оказывают стерических возмущений для макроцикла и расположены симметрично по C_6 -атомам пиррольных колец, то данному соединению следует приписать молекулярную симметрию D_{4h} . Наличие в ядре тетрапиррольного макроцикла иона палладия приводит к значительному усилению спин-орбитального взаимодействия в молекуле, в результате чего подавляющая часть молекул дезактивируется посредством интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии [25]. Поэтому измеренный квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции составляет всего $5,4 \cdot 10^{-3}$. С учетом того, что внутренняя безызлучательная $S_1 \rightarrow S_0$ конверсия в молекуле **1** отсутствует, константа скорости интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии может быть оценена как $2,3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ по рассчитанному из электронных спектров поглощения радиационному времени жизни S_1 состояния равному 0,8 нс. Величина сдвига Стокса для молекулы **1** составляет 168 см^{-1} , что указывает на слабые конформационные перестройки в возбужденном S_1 состоянии.

Введение в *мезо*-положения тетрапиррольного макроцикла молекулы **1** двух фенильных фрагментов заметно меняет спектрально-люминесцентные свойства, причем размещение фенильных групп в соседних **3**, либо в противоположащих **2** *мезо*-положениях оказывает различное влияние. Соединение с соседним расположением фенильных фрагментов **3** характеризуется сосредоточенными стерическим взаимодействиями в области одного квадранта макроцикла, содержащего две фенильные группы и расположенный между ними пиррольный фрагмент. Данные стерические взаимодействия приводят к формированию асимметрично искаженного конформера седлообразного типа [26, 27]. Молекулярная симметрия данного конформера не выше чем C_{2h} . Формирование конформера с седлообразно искаженным макроциклом приводит к батохромному сдвигу полос в электронном спектре поглощения на 495 см^{-1} . Квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции слабо уменьшается до $4,6 \cdot 10^{-3}$. Данное наблюдение можно объяснить формированием нового конкурирующего канала безызлучательной дезактивации – внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ конверсии, которая характерна для седлообразно искаженных конформеров порфиринов [28].

Одновременно, радиационное время жизни S_1 состояния слабо уменьшается до 0,52 нс. В то же время следует отметить, что величина сдвига Стокса для молекулы Pd-5,10-ДФОЭП сокращается почти в три раза до 64 см^{-1} . Очевидно, что молекулярная структура данного конформера более жесткая, чем в случае Pd-ОЭП, и конформационная динамика в возбужденном S_1 состоянии отсутствует.

При размещении фенильных групп в противоположащих *мезо*-положениях макроцикла **2**, фланкированных алкильными группами в C_6 -положениях пиррольных колец, формируется конформер с вытянутым по оси C_m-C_m макроциклом [22]. Наличие иона металла в вытянутом макроцикле приводит дополнительно к относительно небольшим неплоскостным искажениям седлообразного типа. Молекула данного конформера более симметрична, чем молекула с соседним расположением фенильных групп, и обладает молекулярной симметрией не ниже, чем D_{2d} . В результате батохромный сдвиг полос в электронном спектре поглощения оказывается меньше и составляет всего 100 см^{-1} . Квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции в передачах ошибки измерения равен величине, измеренной для соединения **1** – $5,4 \cdot 10^{-3}$. По-видимому, роль безызлучательной внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ конверсии для данного конформера существенно ниже, чем в предыдущем случае. Радиационное время жизни S_1 состояния 0,76 нс также близко к величине измеренной для **1**. Однако данный конформер обнаруживает заметную конформационную динамику в возбужденном S_1 состоянии, о чем свидетельствует увеличение сдвига Стокса до 264 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

Таким образом, введение фенильных фрагментов в молекулу октаэтилпорфирина в 5,15-положения макроцикла практически не изменяет флуоресцентных свойств молекулы комплекса, тогда как несимметричность молекулы в случае 5,10-фенильного замещения уменьшает квантовый выход лиганда в 1,2 раза, а радиационное время жизни увеличивает в 1,5 раза. Такая разница в значениях, вероятно, связана с изменением жесткости молекулы порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 18-43-370001 р_а (в части синтеза палладиевых комплексов порфиринов) и грант № 19-03-00078 А (в части исследований флуоресцентных свойств палладиевых комплексов порфиринов) с привлечением оборудования центрального коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ЛИТЕРАТУРА

1. **Smith K.M.** Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier. 1975. 910 p.
2. **Kruk M.M., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Z., Mamardashvili G.M., Ivanova Y.B., Maltseva O.V.** Tetrapyrrolic compounds as hosts for binding of halides and alkali metal cations. *J. Porphy. Phthalocyan.* 2009. V. 13. N 11. P. 1148-1158. DOI: 10.1142/S1088424609001492.
3. **Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Z.** Hybrid multi-porphyrin supramolecular assemblies: synthesis and structure elucidation by 2D DOSY NMR studies. *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1099. P. 174-180. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.06.062.
4. **Зданович С.А., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А.** Синтез и спектры MS-диалкил- β -октаметилпорфиринов. *ЖОрХ.* 1996. Т. 32. № 5. С. 788-792.
5. **Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Крук Н.Н.** Спектрофотометрическое исследование 2, 3, 12, 13-тетрабром-5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина в системе 1, 8-диазабицикло [5.4. 0] ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К. Депротонирование пиррольных колец и комплексообразование С Zn (OAc) 2. *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 3. С. 505-509.
6. **Lehn J.M., Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., Vogtle F.** Comprehensive Supramolecular Chemistry, Volume 5: Supramolecular Reactivity and Transport: Bioinorganic Systems. London: Pergamon Press. 1996. 395 p.
7. **Кнунянц И.Л.** Химическая энциклопедия в пяти томах. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. 543 p.
8. **Kadish K., Smith K. M., Guillard R.** The porphyrin handbook. Academic Pr. 1999. 405 p.
9. **Миронов А.Ф.** Палладий и порфирины. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 4. С. 61-72.
10. **Brandis A., Mazor O., Neumark E., Rosenbach-Belkin V., Salomon Y., Scherz A.** Novel Water-soluble Bacteriochlorophyll Derivatives for Vascular-targeted Photodynamic Therapy: Synthesis, Solubility, Phototoxicity and the Effect of Serum Proteins. *Photochem. Photobiol.* 2005. V. 81. N 4. P. 983-992. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2005.tb01473.x.
11. **Koudinova N. V., Pinthus J. N., Brandis A., Brenner O., Bendel P., Ramon J., Eshhar Z., Scherz A., Salomon Y.** Successful in vivo treatment of human prostatic small cell carcinoma xenografts. *Int. J. Cancer.* 2003. V. 104. N 6. P. 782-789. DOI: 10.1002/ijc.11002.
12. **Daniel M.C., Astruc D.** Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004. V. 104. N 1. P. 293-346. DOI: 10.1021/cr030698+.
13. **Shao Y., Jin Y., Dong S.** Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride. *Chem. Comm.* 2004. N 9. P. 1104-1105. DOI: 10.1039/B315732F.
14. **Jensen T., Kelly L., Lazarides A., Schatz G.C.** Electrodynamic of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters. *J. Clust. Sci.* 1999. V. 10. N 2. P. 295-317. DOI: 10.1023/A:1021977613319.
15. **Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антипин И.С.** Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликсаренами. М.: ИХР РАН. 2006. 246 с.
16. **Papkovsky D.B.** Luminescent porphyrin probes. *Appl. Fluor. Technol.* 1991. V. 3. N 3. P. 16-24.
17. **Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L.** A simplified synthesis for meso-tetra-phenylporphine. *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. N 2. P. 476-476. DOI: 10.1021/jo01288a053.

REFERENCES

1. **Smith K.M.** Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier. 1975. 910 p.
2. **Kruk M.M., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Z., Mamardashvili G.M., Ivanova Y.B., Maltseva O.V.** Tetrapyrrolic compounds as hosts for binding of halides and alkali metal cations. *J. Porphy. Phthalocyan.* 2009. V. 13. N 11. P. 1148-1158. DOI: 10.1142/S1088424609001492.
3. **Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Z.** Hybrid multi-porphyrin supramolecular assemblies: synthesis and structure elucidation by 2D DOSY NMR studies. *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1099. P. 174-180. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.06.062.
4. **Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A.** Synthesis and spectra of MS-dialkyl- β -octamethylporphyrins. *Zhurn. Org. Khim.* 1996. V. 32. N 5. C. 788-792 (in Russian).
5. **Ivanova Y.B., Chizhova N.V., Kruk M.M.** Spectrophotometric study of 2, 3, 12, 13-tetrabromo-5, 10, 15, 20-tetra-phenylporphyrin in the system 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene-acetonitrile at 298 K. Deprotonation of the pyrrole rings and complex formation with Zn (OAc) 2. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 3. P. 558-561.
6. **Lehn J.M., Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., Vogtle F.** Comprehensive Supramolecular Chemistry, Volume 5: Supramolecular Reactivity and Transport: Bioinorganic Systems. London: Pergamon Press. 1996. 395 p.
7. **Knunyants I.** Chemical Encyclopedia. M.: Soviet Encyclopedia. 1990. V. 2. 543 p. (in Russian).
8. **Kadish K., Smith K. M., Guillard R.** The porphyrin handbook. Academic Press. 1999. 405 p.
9. **Mironov A.F.** Palladium and porphyrins. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 4. P. 61-72. (in Russian).
10. **Brandis A., Mazor O., Neumark E., Rosenbach-Belkin V., Salomon Y., Scherz A.** Novel Water-soluble Bacteriochlorophyll Derivatives for Vascular-targeted Photodynamic Therapy: Synthesis, Solubility, Phototoxicity and the Effect of Serum Proteins. *Photochem. Photobiol.* 2005. V. 81. N 4. P. 983-992. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2005.tb01473.x.
11. **Koudinova N. V., Pinthus J. N., Brandis A., Brenner O., Bendel P., Ramon J., Eshhar Z., Scherz A., Salomon Y.** Successful in vivo treatment of human prostatic small cell carcinoma xenografts. *Int. J. Cancer.* 2003. V. 104. N 6. P. 782-789. DOI: 10.1002/ijc.11002.
12. **Daniel M.C., Astruc D.** Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004. V. 104. N 1. P. 293-346. DOI: 10.1021/cr030698+.
13. **Shao Y., Jin Y., Dong S.** Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride. *Chem. Comm.* 2004. N 9. P. 1104-1105. DOI: 10.1039/B315732F.
14. **Jensen T., Kelly L., Lazarides A., Schatz G.C.** Electrodynamic of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters. *J. Clust. Sci.* 1999. V. 10. N 2. P. 295-317. DOI: 10.1023/A:1021977613319.
15. **Koifman, O.I., Mamardashvili, N.Zh., Antipin, I.S.** Synthetic receptors based on porphyrins and their conjugates with calixarenes. M.: Inst. Khim. Rastvorov RAN. 2006. 246 p. (in Russian).
16. **Papkovsky D.B.** Luminescent porphyrin probes. *Appl. Fluor. Technol.* 1991. V. 3. N 3. P. 16-24.

18. **Kim J.B., Leonard J.J., Longo F.R.** Mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. N 11. P. 3986-3992. DOI: 10.1021/ja00766a056.
19. **Vlascici D., Fagadar-Cosma E., Pica E., Cosma V., Bizerea O., Mihailescu G., Olenic L.** Free base porphyrins as ionophores for heavy metal sensors. *Sensors*. 2008. V. 8. N 8. P. 4995-5004. DOI: 10.3390/s8084995.
20. **Солемани М., Афшар М.Г.** Октаэтилпорфирин - ионофор для потенциометрического сенсора на алюминий на основе угольно-пастового электрода. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 6. С. 618-618. DOI: 10.7868/S0424857014060085.
21. **Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Zh.** Fluorescent properties and kinetic rate constants of some Zn-tetraarylporphyrins formation in acetonitrile. *J. Fluoresc.* 2017. V. 27. N 1. P. 303-307. DOI: 10.1007/s10895-016-1958-1.
22. **Senge M.O.** Highly substituted porphyrins. The porphyrin handbook. New York: Acad. Press. 2000. V. 1. P. 239 – 347.
23. **Strachan J.P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F.** Effects of orbital ordering on electronic communication in multiporphyrin arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 46. P. 11191-201.
24. **Lakowicz J.R.** Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, USA: Springer, University of Maryland School of Medicine Baltimore. 2010. 954 p.
25. **Соловьев К.Н., Борисевич Е.А.** Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул. *Усп. физ. наук*. 2005. Т. 175. № 3. С. 247 – 270.
26. **Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M.O.** Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010 V. 9. N 8. P. 1152-1158. DOI: 10.1039/c0pp00107d.
27. **Gorski A., Knyukshto V., Zenkevich E., Starukhin A., Kijaka M., SolarSKI J., Semeikin A., Lyubimova T.** Temperature dependent steric hindrance effects in triplet state relaxation of meso-phenyl-substituted Pd-octaethylporphyrins. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2018. V. 354. P. 101-111.
28. **Senge M.O., MacGowan S.A., O'Brien J.M.** Conformational control of cofactors in nature—the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles. *Chem. Comm.* 2015. V. 51. N 96. P. 17031-17063. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.002.
17. **Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L.** A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. N 2. P. 476-476. DOI: 10.1021/jo01288a053.
18. **Kim J.B., Leonard J.J., Longo F.R.** Mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. N 11. P. 3986-3992. DOI: 10.1021/ja00766a056.
19. **Vlascici D., Fagadar-Cosma E., Pica E., Cosma V., Bizerea O., Mihailescu G., Olenic L.** Free base porphyrins as ionophores for heavy metal sensors. *Sensors*. 2008. V. 8. N 8. P. 4995-5004. DOI: 10.3390/s8084995.
20. **Soleimani M., Afshar M.G.** Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminium potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russ. Elektrochim.* 2014. 50. P. 554–560. DOI: 10.7868/S0424857014060085.
21. **Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Zh.** Fluorescent properties and kinetic rate constants of some Zn-tetraarylporphyrins formation in acetonitrile. *J. Fluoresc.* 2017. V. 27. N 1. P. 303-307. DOI: 10.1007/s10895-016-1958-1.
22. **Senge M.O.** Highly substituted porphyrins. The porphyrin handbook. New York: Acad. Press. 2000. V. 1. P. 239 – 347.
23. **Strachan J.P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F.** Effects of orbital ordering on electronic communication in multiporphyrin arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 46. P. 11191-201.
24. **Lakowicz J.R.** Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, USA: Springer, University of Maryland School of Medicine Baltimore. 2010. 954 p.
25. **Solov'ev K.N., Borisevich E.A.** Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules. *Usp. Fiz. Nauk*. 2005. V. 175. N 3. С. 247 – 270 (in Russian).
26. **Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M.O.** Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010 V. 9. N 8. P. 1152-1158. DOI: 10.1039/c0pp00107d.
27. **Gorski A., Knyukshto V., Zenkevich E., Starukhin A., Kijaka M., SolarSKI J., Semeikin A., Lyubimova T.** Temperature dependent steric hindrance effects in triplet state relaxation of meso-phenyl-substituted Pd-octaethylporphyrins. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2018. V. 354. P. 101-111.
28. **Senge M.O., MacGowan S.A., O'Brien J.M.** Conformational control of cofactors in nature—the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles. *Chem. Comm.* 2015. V. 51. N 96. P. 17031-17063. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.002.

Поступила в редакцию 12.09.2019
Принята к опубликованию 05.12.2019

Received 12.09.2019
Accepted 05.12.2019