

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Н. Н. Крук**

**СТРОЕНИЕ  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Минск 2019

УДК 535.34+535.35+535.37+543.421/.424+54.02

**Крук, Н. Н.** Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений : монография / Н. Н. Крук. – Минск : БГТУ, 2019. – 216 с. – ISBN 978-985-530-792-2.

Монография обобщает современные представления о строении, молекулярной конформации, электронной структуре, спектрально-люминесцентных характеристиках тетрапиррольных соединений. Основное внимание уделяется изложению фундаментальных вопросов молекулярной спектроскопии тетрапиррольных соединений, взаимосвязи молекулярной структуры и спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик исследуемых соединений.

Предназначается для научных работников, магистрантов и аспирантов, выполняющих фундаментальные и прикладные исследования в области тетрапиррольных соединений, а также для студентов старших курсов университетов физических, химических и биологических специальностей, которые начинают изучение строения и оптических свойств тетрапиррольных молекул.

Табл. 7. Ил. 64. Библиогр. – 475.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

**Р е ц е н з е н т ы :**

*Гладков Л. Л.* доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой математики и физики УО «Белорусская государственная академия связи»;

*Березин Д. Б.* доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий лабораторией химии неплоских аналогов порфиринов Института макрогетероциклических соединений ИГХТУ

**ISBN 978-985-530-792-2** © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2019  
© Крук Н. Н., 2019

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Молекулы порфиринов, фталоцианинов и их многочисленные аналоги и производные соединения составляют семейство тетрапиррольных соединений, которое занимает значимое место в химии, создании новых материалов, физике, биологии и медицине. Металлокомплексы порфиринов и их дважды гидрированных аналогов – гем и хлорофиллы – играют исключительно важную роль в природе, выполняют ряд ключевых функций в процессах фотосинтеза и обеспечении клеточного метаболизма человека и животных, тем самым определяя существующий облик биосферы нашей планеты. Поэтому тетрапиррольные соединения часто называют молекулами Жизни. Данные обстоятельства обуславливают неослабевающий интерес ученых к синтезу новых производных семейства тетрапиррольных соединений, всестороннему экспериментальному и теоретическому изучению их строения и свойств с использованием различных методов.

Установление механизмов функционирования тетрапиррольных соединений в природных системах с целью создания их искусственных аналогов является одной из важнейших междисциплинарных естественнонаучных задач. Полученные за последние два десятилетия данные о взаимосвязи молекулярной структуры тетрапиррольных соединений, их спектроскопических свойств, механизмов заселения и дезактивации возбужденных электронных состояний, а также параметров, характеризующих межмолекулярные взаимодействия с их участием, позволяют по-новому переосмыслить сделанные ранее заключения, обобщить новые результаты, существенно расширить и пересмотреть подходы к направлениям дальнейших научных исследований и перспективам практического использования тетрапиррольных соединений.

В этих условиях очень важное значение имеет подготовка специалистов, обладающих широкими междисциплинарными знаниями в области строения и свойств тетрапиррольных соединений, владеющих современными методами физико-химических исследований, что позволит им быстро включаться в работу научных коллективов для решения новых актуальных задач. В 2018 г. ученые,

работающие в области химии и спектроскопии тетрапиррольных соединений, отметили полувековой юбилей со дня выхода в свет эпохальной монографии «Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений», написанной коллективом выдающихся ученых: Гуриновичем Г. П., Севченко А. Н. и Соловьевым К. Н. [1].

Монография стала в буквальном смысле настольной книгой для нескольких поколений ученых, причем не только в Советском Союзе, но и в мире, так как была переведена на английский язык и переиздана в США в 1971 г. Через десять лет вышла в свет знаменитая монография Б. Д. Березина «Координационные соединения порфиринов и фталоцианина» (1978 г.), а еще десятилетие спустя – монография К. Н. Соловьева, Л. Л. Гладкова, А. С. Старухина, С. Ф. Шкирманна «Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния» (1985 г.), монография Б. Д. Березина и Н. С. Ениколопьяна «Металлопорфирины» (1988 г.), а также коллективные монографии «Порфирины: структура, свойства, синтез» (1985 г.) и «Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения» (1987 г.) [2–6], в которых обобщались полученные к тому времени новые научные результаты. После выхода данных книг научная и особенно учебная литература на русском языке по этим вопросам издавалась мало и ограниченными тиражами, как, например, серия коллективных монографий «Успехи химии порфиринов» под редакцией О. А. Голубчикова, что, к сожалению, делает их малодоступными для читателей. Большинство изданных книг – монографии, посвященные анализу весьма важных, но специальных проблем исследования тетрапиррольных соединений. В настоящее время существует недостаток учебной (учебно-научной) литературы, в которой излагались бы основные современные представления о строении и свойствах тетрапиррольных соединений для молодых ученых и которая была бы также полезна ученым при выполнении междисциплинарных проектов.

Цель написания данной книги – в определенной степени восполнить пробел недостатка литературы. Монография никаким образом не претендует на всеохватывающее детальное рассмотрение проблем изучения молекулярной структуры, спектрально-люминесцентных характеристик тетрапиррольных соединений и их практических применений, которое в силу огромного числа научных публикаций по проблеме в принципе невозможно в одном издании. Об этом говорит и начатое в 2010 г. издание серии

коллективных монографий «Handbook of porphyrin science» («Учебник по наукам о порфиринах») на английском языке под редакцией К. Кадиша, К. Смита и Р. Гиларда, к настоящему времени уже насчитывающей 45 томов [7].

При написании книги автор ставил перед собой две задачи: во-первых, изложить для начинающих исследователей основы современных представлений о строении, молекулярной конформации, спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристиках тетрапиррольных молекул, взаимосвязях «структура – свойство», обнаруженных для данных соединений; во-вторых, обобщить собственные научные результаты и выводы, полученные в ходе многолетних исследований спектрально-люминесцентных, фотофизических характеристик и межмолекулярных взаимодействий с участием тетрапиррольных соединений.

В монографии использованы некоторые материалы лекционных курсов по дисциплинам «Физика» и «Основы молекулярной спектроскопии», которые читаются автором на протяжении нескольких лет студентам специальностей «Биотехнология» и «Технология лекарственных препаратов» факультета технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета.

Автор искренне признателен всем соавторам научных работ, которые положены в основу данной монографии, и выражает глубокую благодарность рецензентам, взявшим на себя труд критически прочесть рукопись и сделать ряд ценных конструктивных замечаний.

# ВВЕДЕНИЕ

Обоснование возможности использования различных производных тетрапиррольных соединений в промышленных каталитических процессах [7], медицинской диагностике и терапии [7, 8], для создания элементов оптических систем обработки и хранения информации [9], органических солнечных батарей [10] придало в последние два десятилетия новый импульс исследованиям в данной области. Тетрапиррольные соединения представляют самостоятельный интерес для молекулярной спектроскопии и люминесценции органических соединений как пример сложных макрогетероциклических соединений с развитой сопряженной электронной системой [2, 3, 11]. Возможность функционализации тетрапиррольных макроциклов заместителями различной природы позволяет формировать упорядоченные супрамолекулярные структуры различного строения: от молекулярных проволок и сеток до дендримеров нескольких поколений [12, 13].

Многообразие различных функций, выполняемых тетрапиррольными соединениями в природных и синтетических супрамолекулярных системах, обсуждается в рамках концепции конформационной подвижности тетрапиррольного макроцикла, предложенной в конце 80-х – начале 90-х гг. прошлого столетия [14] и активно развиваемой в настоящее время [15]. Возможность стабилизации одного или нескольких конформеров тетрапиррольного макроцикла, изменение типа либо степени их плоскостных или неплоскостных искажений, взаимные переходы неплоских конформеров между собой либо между ними и планарным неискаженным конформером предложены для объяснения особенностей функционирования тетрапиррольных хромофоров в различных белковых системах. Установлены основные закономерности изменения спектрально-люминесцентных характеристик тетрапиррольных молекул при формировании неплоских искаженных конформеров макроцикла [16, 17]. Вместе с тем следует отметить, что вопросы электронной коммуникации собственно в неплоском тетрапиррольном макроцикле либо между плоским макроциклом и некопланарными ему периферическими заместителями требуют

дальнейшего изучения. Подавляющее большинство исследований свойств непланарных тетрапиррольных макроциклов выполнялось путем использования либо аксиального лигандирования металлопорфиринов, либо с модельными стерически напряженными соединениями, в которых тот или иной тип нарушения планарного строения макроцикла задавался введением объемных периферических заместителей, хелатированием ионов металлов, неоптимальных по размерам ядру тетрапиррольного макроцикла, или протонированием атомов азота пиррольных колец, введением между сайтами периферического замещения коротких «сшивок», не позволяющих тетрапиррольному макроциклу стабилизировать плоский конформер, в то время как образование неплоских конформеров у стерически ненапряженных тетрапиррольных молекул в условиях взаимодействия с микроокружением в конденсированной фазе, которое моделирует взаимодействие в природных белковых системах, а также их физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства, изучены недостаточно [15].

Гидрофильные и амфифильные производные порфиринов занимают особое место среди огромного числа производных тетрапиррольных соединений, и в последние десятилетия интерес к исследованиям данных соединений значительно возрос. Причин тому несколько. Прежде всего это применение данных производных тетрапиррольных молекул в качестве лекарственных препаратов – фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [8, 18]. Показана высокая эффективность использования данных соединений как фотокатализаторов в системах, предназначенных для конверсии солнечной энергии в химическую и электрическую [10, 19, 20]. Поддерживается постоянный интерес к проблеме сенсibilизированного водорастворимыми порфиринами фоторазрушения нуклеиновых оснований [21, 22]. Наряду с широкими исследованиями по практическому использованию данных соединений активизировались работы по синтезу новых производных, обладающих заданными характеристиками [23, 24]. Водорастворимые порфирины имеют ионизирующиеся периферические заместители, в отличие от их гидрофобных аналогов, и поэтому представляют собой соли кислот либо оснований. Именно ионизирующиеся периферические заместители несут либо отрицательный, либо положительный заряд, который обеспечивает гидрофильные свойства молекуле порфирина в целом, хотя собственно тетрапиррольный

макроцикл является гидрофобным. Поэтому в растворах всегда одновременно с самими тетрапиррольными молекулами находятся противоионы (иногда – протоны), которые в зависимости от физико-химических свойств микроокружения могут либо диссоциировать, либо формировать ионные пары с ионизирующимися заместителями тетрапиррольного макроцикла, создавая динамическое равновесие. В результате межмолекулярного взаимодействия тетрапиррольной молекулы с собственными противоионами происходят заметные изменения в электронных спектрах поглощения, колебательных спектрах, изменяются константы скоростей внутримолекулярных переходов и межмолекулярных взаимодействий [25–28]. Совокупность спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий ионизирующихся периферических групп с ионами (в том числе собственными противоионами) было предложено называть галохромией водорастворимых тетрапиррольных соединений.

Молекулы порфиринов являются амфотерными соединениями, т. е. проявляют свойства как оснований, так и кислот [1, 29]. Основные свойства порфиринов проявляются в протонировании атомов азота пирролениновых колец при взаимодействии с кислотами и образовании моно- и дважды протонированной форм. Кислотные свойства порфиринов обуславливают диссоциацию пиррольных протонов и проявляются в образовании металлокомплексов. Значительные усилия исследователей были приложены для выяснения конформации дважды протонированных форм тетрапиррольных соединений, характеристик протолитических равновесий, спектроскопических свойств основного и возбужденных состояний [30–40]. Ярко выраженные неплоскостные искажения седлообразного типа, свойственные макроциклу дважды протонированных форм, обусловили широкое их использование в качестве модельной системы для изучения различных аспектов формирования и свойств неплоских конформеров тетрапиррольных соединений [41, 42]. Дважды протонированные формы обнаружили способность к образованию стабильных комплексов с органическими и неорганическими кислотными остатками и анионами [43–46]. Дальнейшее изучение данной проблемы открывает перспективы создания на базе тетрапиррольных соединений высокочувствительных молекулярных сенсоров на анионы. Если спектрально-люминесцентные свойства протонированных форм различных



тетрапиррольных пигментов изучались достаточно интенсивно, то характеристики депротонированных форм тетрапиррольных молекул до последнего времени практически остались вне поля зрения исследователей. Считалось, что эти формы являются нестабильными и их трудно зарегистрировать экспериментально [47]. Проблемы молекулярной симметрии тетрапиррольных соединений, характеризующихся дефицитом протонов в ядре макроцикла, реакционной способности в реакции координации катионов металлов в ядре макроцикла, дезактивации энергии электронного возбуждения представляют значительный интерес для химии макрогетероциклических соединений. В последние годы достигнут значительный прогресс в этом направлении исследований. Показано, что дважды депротонированная форма может быть стабилизирована путем добавления в раствор сильных органических оснований либо акцепторов протонов – так называемых «протонных губок», при этом она способна к эффективному взаимодействию с солями металлов с образованием металлокомплексов, причем для формирования металлокомплекса требуется концентрация субстрата примерно в 100 раз меньшая, чем при хелатировании свободного основания этого же порфирина [48–51].

Порфирины, у которых протоны атомов углерода метиновых мостиков замещены арильными группами, являются наиболее широко распространенными синтетическими порфиринами. Периферические арильные заместители, которые хоть и не вовлечены непосредственно в формирование оптических переходов, могут существенно влиять на его спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики, выступая в качестве доноров либо акцепторов электронной плотности для оптических молекулярных орбиталей макроцикла [52]. Вместе с тем если они имеют заместители в *орто*-положении, то свободное вращение арильных фрагментов исключается из-за стерических препятствий, что приводит к совокупности структурных и функциональных последствий для тетрапиррольного хромофора, получившей название *орто*-эффекта [53], проявления которого существенно возрастают, если макроцикл имеет объемные заместители в пиррольных кольцах. *Орто*-эффект приводит к формированию жесткой молекулярной структуры, и если *орто*-заместитель один либо арильный фрагмент дополнительно замещен в одном из *мета*-положений, то уже на стадии синтеза формируются стабильные атропоизомеры,

обладающие различающимися молекулярной структурой и физико-химическими характеристиками из-за асимметрии стерических взаимодействий и электронной коммуникации [54–56].

В монографии обобщаются современные представления о строении, молекулярной конформации, электронной структуре, спектрально-люминесцентных характеристиках тетрапиррольных соединений и результаты исследований автора, направленных на решение вышеперечисленных проблем. Основное внимание уделяется изложению фундаментальных вопросов молекулярной спектроскопии тетрапиррольных соединений, взаимосвязи молекулярной структуры и спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик исследуемых соединений. Вместе с тем в работе обсуждаются подходы к решению практических задач, в частности физические принципы создания высокочувствительных молекулярных сенсоров на базе тетрапиррольных молекул и применение способа двухфотонного возбуждения тетрапиррольных фотосенсибилизаторов для расширения возможностей метода фотодинамической терапии.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И РАЗНООБРАЗИЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Значительные успехи в области синтеза тетрапиррольных соединений привели к тому, что в настоящее время известно несколько тысяч их производных, различающихся архитектурой формирования макроциклической структуры и периферического замещения макроцикла, а также его молекулярной конформацией. При этом конформационная подвижность макроцикла позволяет молекулам тетрапиррольных соединений стабилизировать несколько конформеров в зависимости от температуры и характера межмолекулярных взаимодействий с окружением в конденсированной фазе. Огромный массив экспериментальных данных по физико-химическим и спектрально-люминесцентным свойствам этих соединений, характеристикам различных процессов, в которые вовлечены тетрапиррольные макроциклы, требует систематизации и обобщения. Естественным критерием для систематизации свойств любых молекулярных систем является строение этих соединений.

Проблема систематики молекулярной структуры тетрапиррольных соединений рассматривалась авторами вышеперечисленных монографий [1, 2, 4]. Предложенная классификация получила дальнейшее развитие в работе [57]. Авторы указывают на необходимость регулярного возвращения к вопросу систематики молекулярной структуры тетрапиррольных соединений в связи с синтезом большого числа новых производных: «почка» на генеалогическом дереве тетрапиррольных молекул через некоторое время способна превратиться в большую ветвь, как это было, например, с гидрофильными производными порфиринов – от синтеза первых анионных сульфозамещенных производных тетрафенил-порфирина, описанных в работе И. Винкельмана в 1962 г. [58], до огромного семейства гидрофильных и амфифильных соединений, синтезированных к настоящему времени [18, 23, 24].

Родоначальником «генеалогического дерева» тетрапиррольных соединений принято считать порфин ( $H_2P$ ), представляющий собой макроциклическую молекулу, в которой четыре пиррольных кольца соединены между собой метиновыми мостиками (рис. 1.1). Макроциклическое строение тетрапиррольных молекул, предложенное В. Кюстером в 1913 г., вначале вызвало резкую критику в научном сообществе и было принято лишь в 1929 г. после синтеза гемина Г. Фишером. Собственно молекула порфина была синтезирована П. Ротемундом в 1935 г.

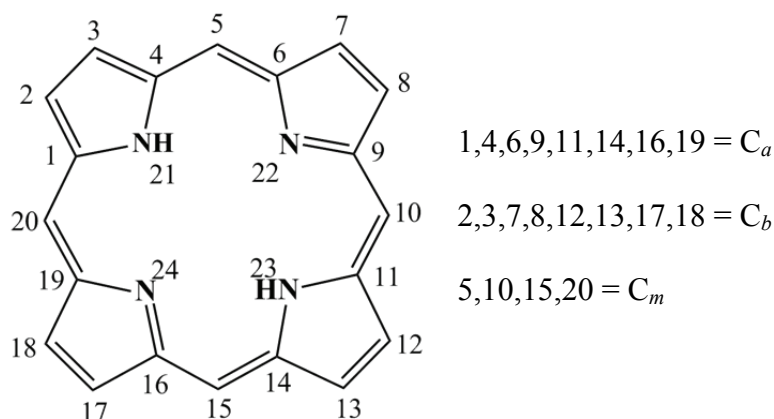


Рис. 1.1. Структурная формула макроцикла порфина с нумерацией атомов согласно номенклатуре IUPAC

В книге будем придерживаться номенклатуры обозначений атомов и наименований тетрапиррольных соединений, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). В этой системе обозначений все атомы тетрапиррольного макроцикла нумеруются от 1 до 24. Макроцикл содержит четыре различных типа атомов: атомы углерода метиновых мостиков, которые называют *мезо*-атомами углерода ( $C_m$ );  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомы углерода пиррольных колец ( $C_a$  и  $C_b$ , соответственно); атомы азота пиррольных колец (рис. 1.1). При замещении различными органическими и неорганическими группами протонов на периферии макроцикла в пиррольных кольцах ( $C_b$  положения), в метиновых мостиках ( $C_m$  положения) либо в ядре макроцикла молекулы (положения  $N_{21}$  и  $N_{23}$ , а при определенных условиях также  $N_{22}$  и  $N_{24}$ ) формируются замещенные производные – порфирины. Таким образом, порфин представляет собой тетрапиррольный макроцикл, у которого не замещен ни один из

протонов. Чтобы подчеркнуть тождественность структуры тетрапиррольного макроцикла порфина и замещенных вышеуказанными способами порфиринов, эти производные называют собственно порфиринами.

Прежде чем перейти к анализу молекулярной структуры производных порфиринов и их аналогов, целесообразно отметить важное свойство свободных оснований порфиринов, заключающееся в лабильности пиррольных NH протонов. В результате лабильности внутрициклических пиррольных протонов молекулы порфиринов существуют в виде двух NH таутомеров, в которых пиррольные протоны размещаются на различных парах диаметрально расположенных пиррольных колец. Если строение молекулы симметричное, то оба NH таутомера тождественны, а если нет – их свойства будут разными. NH-таутомеризация заключается в перемещении двух протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла. Предложены два механизма NH-таутомеризации: а) последовательный (асинхронный), при котором перенос протона происходит через формирование нестационарного *цис*-изомера с расположением протонов на соседних пиррольных кольцах (*транс-цис-транс*’ конверсия) [59–65]; б) синхронный, при котором два протона перемещаются согласованно (*транс-транс*’ конверсия) [66–68]. В настоящее время показано, что модель последовательного переноса протонов позволяет адекватно объяснить совокупность экспериментальных данных по NH-таутомеризации тетрапиррольных соединений [69–74].

Собственно порфирины классифицируются согласно типу, количеству периферических заместителей и их расположению в тетрапиррольном макроцикле. При разделении собственно порфиринов на группы принималось во внимание количество возможных структурных изомеров, образующихся в зависимости от числа разных типов периферических заместителей при данной архитектуре замещения. Б. Д. Березин выделил пять основных структурных групп порфиринов [2], однако в связи с развитием методов синтеза эту классификацию было предложено дополнить [57], выделив в отдельную группу порфирины с аннелированными циклическими фрагментами различного строения, в том числе содержащие гетероатомы (рис. 1.2, а), стерически затрудненные и димерные порфирины.

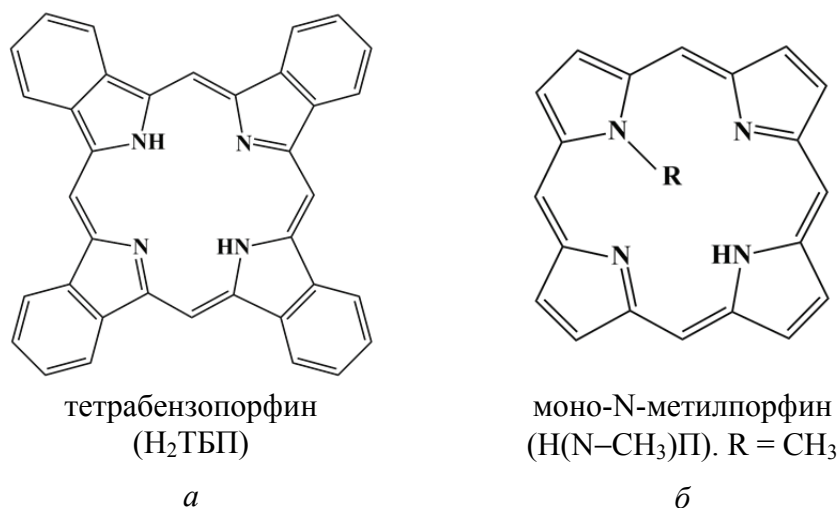


Рис. 1.2. Примеры молекулярной структуры производных порфиринов:  
*a* – с аннелированными ядрами; *б* – N-замещенных

Выделение стерически затрудненных порфиринов в отдельную группу нам представляется нецелесообразным, поскольку в зависимости от природы заместителей стерические затруднения можно реализовать при различной архитектуре периферического замещения. Наличие стерических взаимодействий заместителей является не структурной, а скорее функциональной характеристикой тетрапиррольных соединений, которая влияет на конформацию макроцикла порфирина с определенной молекулярной структурой. Исходя из этих же соображений мы полагаем, что производные, полученные путем замещения атомов азота пиррольных колец (N-замещенные порфирины, рис. 1.2, *б*), также необходимо относить к собственно порфиринам. Данные производные сохраняют все основные характеристики порфиринов, несмотря на то, что такой способ замещения приводит к существенным изменениям молекулярной конформации тетрапиррольного макроцикла и формированию неплоского асимметричного конформера.

Необходимо отметить, что до настоящего времени при классификации молекулярной структуры тетрапиррольных соединений вне поля зрения оказывались изомерные формы макроцикла порфина. Первый тип изомерии тетрапиррольного макроцикла заключается в различной структуре мостиков, соединяющих пиррольные кольца (рис. 1.3, *a–e*). Структура макроцикла может быть обозначена как [*a, b, c, d*], где *a, b, c, d* – число атомов углерода в мостиках, соединяющих данную пару пиррольных колец, при этом

должно выполняться условие  $a + b + c + d = 4$ . В порфине макроциклическая структура обеспечивается одинаковыми метиновыми ( $=\text{CH}-$ ) мостиками, так что в макроцикле между любыми пиррольными фрагментами находится один атом углерода. Тогда симметричная структура «главного» изомера порфина с четырьмя метиновыми мостиками будет обозначаться как [1,1,1,1] (рис. 1.3, *a*). Е. Фогель в 1986 г. синтезировал изомер порфина со структурой [2,0,2,0] (рис. 1.3, *б*), названный порфиценом [75]. Данный изомер так же стабилен, как и порфин, и к настоящему времени получено большое количество его производных с различной архитектурой периферического замещения [76–78]. Стабильность изомерной [2,0,2,0] структуры тетрапиррольного макроцикла подтверждается результатами квантовохимических расчетов, которые показывают, что энергия основного состояния незамещенного порфицена даже на 1,5 ккал/моль меньше, чем у порфина [79].

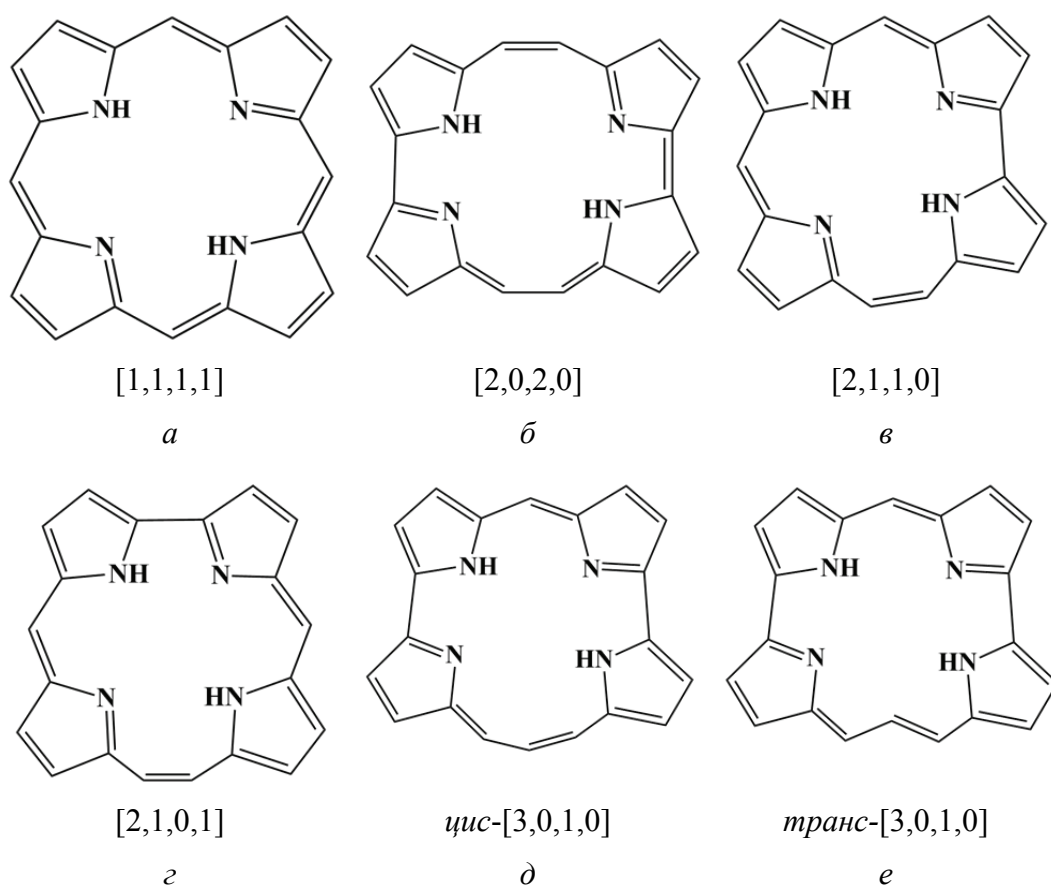


Рис. 1.3. Структурные формулы изомеров порфина

Согласно результатам квантовохимических расчетов, энергии основного состояния [2,1,1,0], [2,1,0,1] и [3,0,1,0] изомеров также имеют близкие значения – соответственно на 5,1, 12,0 и 19,0 ккал/моль больше, чем у [1,1,1,1] изомера [79, 80], и все эти изомеры были успешно синтезированы и изолированы [81–83] (рис. 1.3, *в–е*). Заметим, что четырехзвенный мостик у [3,0,1,0] изомера допускает возможность существования *цис*- и *транс*-изомеров, что было экспериментально подтверждено [83]. Таким образом, в случае *транс*-изомера в ядре тетрапиррольного макроцикла появляется дополнительный внутрициклический С–Н протон.

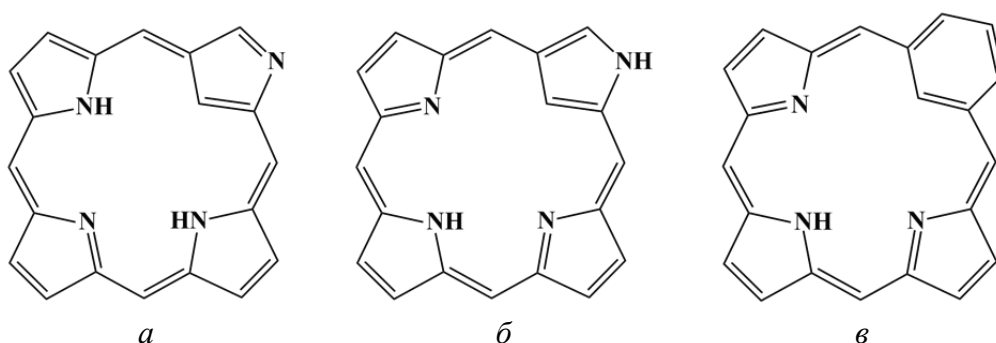


Рис. 1.4. Структурные формулы:  
*а, б* – двух NH таутомеров N-инвертированного порфина; *в* – бензипорфина

Внутрициклический С–Н протон есть и у изомеров другого типа, обусловленных изменением мест присоединения метиновых мостиков к одному из пиррольных колец при макроциклизации: у порфина оба метиновых мостика присоединяются к  $C_a$  атомам, а у так называемого N-инвертированного изомера один метиновый мостик присоединяется к  $C_a$  атому, а другой – к  $C_b$  атому (рис. 1.4, *а*). В результате в ядре макроцикла фрагмент  $C_a-N-C_a$  заменятся фрагментом  $C_a-CH=C_b$ , а атом азота оказывается снаружи макроцикла – инвертируется. Отметим, что N-инвертированные производные порфиринов могут формировать два стабильных изомера, которые представляют собой NH таутомеры и различаются расположением протонов в пиррольных кольцах (рис. 1.4, *б*). В результате в ядре макроцикла остается только один NH протон. Необходимо указать, что N-инвертированный порфирин [84–85], являющийся изомером порфина, можно в то же время рассматривать в качестве родоначальника нового семейства аналогов порфина – карбапорфиринов, которые образуются



путем замены одного из пиррольных колец (инвертированного) на другой циклический фрагмент, в том числе с насыщенными СН связями либо содержащими гетероатом(ы) (например, бензипорфин, см. рис. 1.4, в).

Вышеописанные изомеры порфирина (рис. 1.3) формируются путем варьирования длины углеводородных мостиков, связывающих пиррольные фрагменты в макроциклическую структуру. Однако один или несколько метиновых мостиков могут также замещаться мостиками, содержащими гетероатомы. В результате формируются новые семейства аналогов порфирина, среди которых наиболее известны порфиразины (или азапорфирины), в которых метиновые мостики заменены аза-мостиками (рис. 1.5, а).

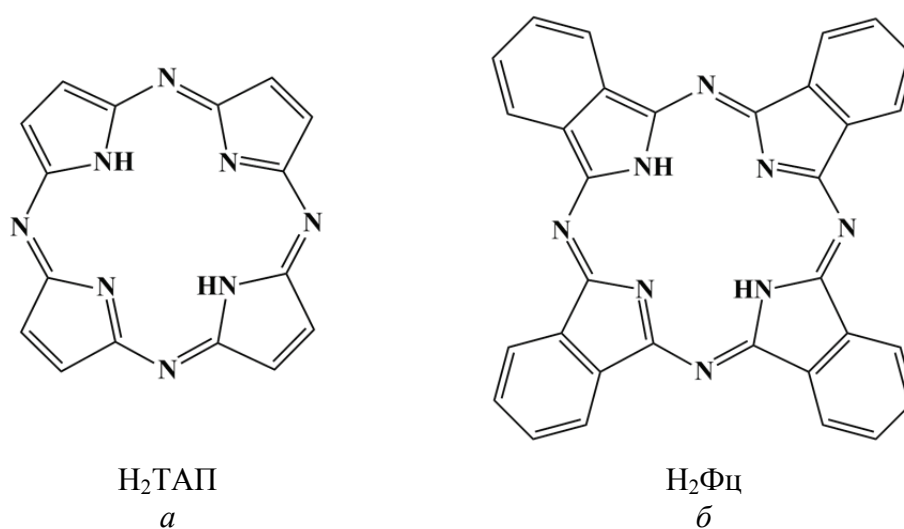


Рис. 1.5. Структурные формулы:  
*a* – тетраазпорфин (порфиразин);  
*б* – тетраазатетрабензопорфирин (фталоцианин)

Все основные свойства, характерные для порфиринов, в порфиразинах сохраняются, но в то же время атомы азота обуславливают появление особенностей, среди которых необходимо выделить существенно более сложную систему кислотно-основных равновесий тетрапиррольного макроцикла. По количеству синтезированных производных семейство порфиразинов приближается к собственно порфиринам, поэтому целесообразно отметить, что структурное разнообразие порфиразинов определяется в первую очередь количеством аза-мостиков. В результате формируются моно-, ди-, три- и тетраазпорфирины, которые могут быть

подвергнуты периферическому замещению в пиррольных кольцах ( $C_b$  положения). Широкое распространение получили фталоцианины – производные тетраазпорфирина с четырьмя аннелированными бензольными кольцами (рис. 1.5, б). Данные производные могут быть функционализированы как заместителями по атомам углерода бензольных фрагментов, так и путем образования бензаннылированных производных различного строения.

Следует отметить, что в последние годы появилось много сообщений о синтезе новых производных порфиринов с аннелированными фрагментами [86]. При этом циклоприсоединение происходит как по  $C_b$  положениям пиррольных колец, так и по  $C_m$  и  $C_b$  положениям, аналогично циклоприсоединению в молекулах хлорофиллов (см. ниже). При формировании таких производных с ненасыщенными циклическими фрагментами существенно увеличиваются размеры макроциклической системы порфирина. Кроме этого, формирование межмолекулярных связей названного вида используется при синтезе линейных (1D) и плоских (2D) полимерных порфириновых структур, которые представляют значительный интерес для создания элементов органической молекулярной электроники [87, 88].

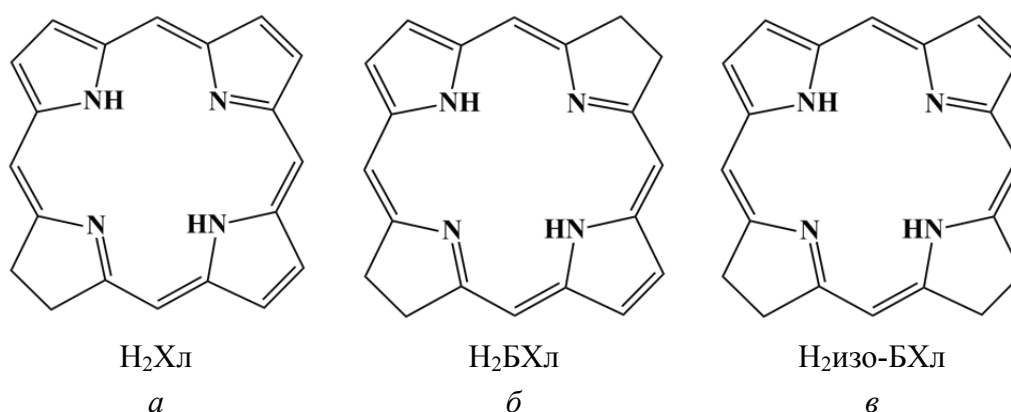


Рис. 1.6. Структурные формулы производных порфина с гидрированными  $C_b-C_b$  связями:  
*a* – хлорин; *б* – бактериохлорин; *в* – изобактериохлорин

При замещении как протонов в пиррольных кольцах и метиновых мостиках (соответственно,  $C_b$  и  $C_m$  положения макроцикла), так и пиррольных протонов макроциклическая структура производных порфиринов остается неизменной. Однако она также может быть подвергнута модификации путем гидрирования пир-

рольных  $C_b-C_b$  связей (рис. 1.6): гидрирование двойной связи одного из пиррольных колец приводит к образованию 2,3-дигидропорфина – хлорина, при гидрировании двух противоположных пиррольных колец формируется 2,3,12,13-тетрагидропорфин – бактериохлорин, а если гидрируются соседние пиррольные кольца, – 2,3,7,8-тетрагидропорфин – изобактериохлорин. Циклоприсоединение в 5-м и 7-м положениях хлорина пентенонового фрагмента приводит к образованию форбина – базовой макроциклической структуры хлорофиллов.

Необходимо отметить, что гидрирование одной либо двух пиррольных  $C_b-C_b$  связей приводит к снижению молекулярной симметрии макроцикла. При различном расположении протонов в ядре макроцикла по отношению к гидрированному пиррольному кольцу формируются два NH таутомера хлорина (рис. 1.7), которые в отличие от таутомеров порфирина обладают различающимися характеристиками. В результате данная молекулярная система будет гетерогенной: например, электронные спектры поглощения раствора хлорина представляют собой суперпозицию спектров поглощения двух NH таутомеров. При изменении температуры либо спектрального состава света, падающего на образец, будет наблюдаться спектральная эволюция, обусловленная NH-таутомеризацией.

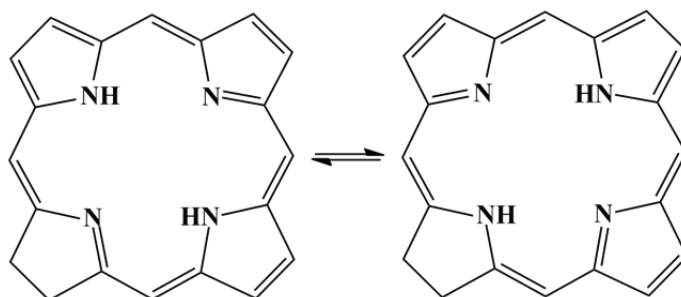


Рис. 1.7. Схема NH-таутомеризации хлорина

Гидрирование пиррольных  $C_b-C_b$  связей, хотя и оказывает существенное влияние на физико-химические характеристики молекулы, не затрагивает самое важное ее свойство – наличие циклического контура сопряжения  $\pi$ -электронов. Напротив, гидрирование одного (5,22-дигидропорфин или флорин, см. рис. 1.8, а) или нескольких метиновых мостиков приводит к резкому изменению эффективности циклической электронной коммуникации в

макроцикле из-за перегибридизации атома углерода в  $C_m$  положении макроцикла. В результате изомерные молекулы хлорина и флорина, оставаясь макроциклическими по строению, существенно различаются молекулярной конформацией и электронной структурой. Молекула хлорина стабильна и имеет лишь количественные отличия от порфина по всем физико-химическим характеристикам, а молекула флорина очень неустойчива и в присутствии кислорода трансформируется в порфирин [89, 90]. Молекулу порфириногена (рис. 1.8, б), у которой гидрированы все мезо-положения, относят к непорфириновым соединениям [4], хотя, по видимому, ее все же можно рассматривать как производное порфина, которое характеризуется существенно отличным характером электронной коммуникации в макроцикле (см. гл. 2).

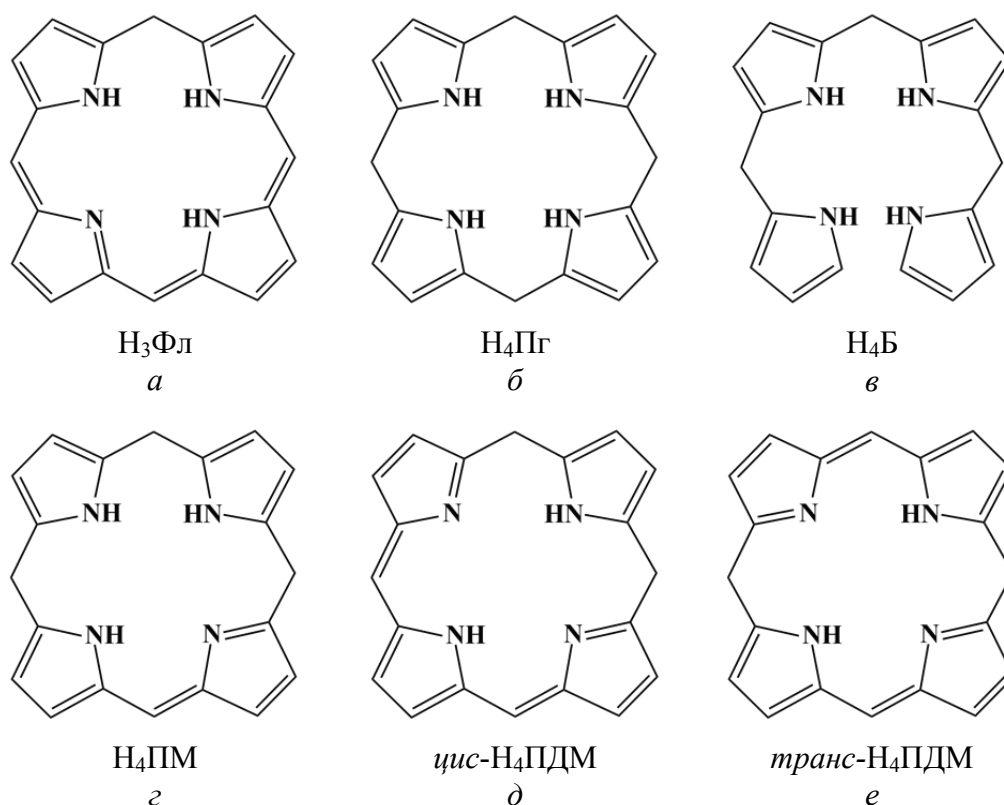


Рис. 1.8. Структурные формулы производных порфина с гидрированным  $C_m$  положением (*a*, *б*, *г–е*) и разомкнутой в  $C_m$  положении молекулы билана (*в*)

Отметим одинаковый характер связей между пиррольными кольцами для порфириногена и билана (рис. 1.8, *в*), который является архетипом для всех линейных (разомкнутых) тетрапиррольных

молекул. Свойства всех разомкнутых тетрапиррольных молекул значительно отличаются от таковых для порфириногена, что позволяет предположить принципиально иной (из-за насыщенных метановых мостиков) характер циклического электронного взаимодействия в макроцикле порфириногена по сравнению с порфином, а не его отсутствие, которое свойственно линейным тетрапиррольным молекулам.

В литературе для семейства, включающего порфириноген и его производные, у которых гидрированы 1, 2 или 3 *мезо*-положения, а вместо одного из протонов могут быть присоединены алкильные либо арильные заместители, используют наименование каликсфирины. Кроме порфириногена и флорина, к ним относятся порфометен, *цис*- и *транс*-конформеры порфодиметена (рис. 1.8, *з*, *д*, *е*). Спустя более чем столетие после первого синтеза в 1886 г. каликсфирины в настоящее время переживают ренессанс – на основе их разрабатываются новые молекулярные сенсоры, что обусловлено способностью каликсфиринов к образованию межмолекулярных водородных связей с анионами [91].

Как было показано выше, существуют стабильные изомеры порфина, в которых одна или две пары пиррольных колец соединяются  $C_a-C_a$  связями. Существуют также стабильные тетрапиррольные молекулы с сокращенным макроциклом, в которых пиррольные кольца соединены  $C_a-C_a$  связью вместо метинового мостика – корролы [92, 93]. Сокращенный макроцикл корролов содержит на один атом углерода меньше, так что его структура может быть обозначена как  $[a, b, c]$ , где  $a, b, c$  – число атомов углерода в мостиках, соединяющих данную пару пиррольных колец, при этом  $a + b + c = 3$ . Очевидно, что как и для порфина, в случае корролов возможно формирование нескольких изомеров, различающихся строением мостиков, соединяющих пиррольные кольца (рис. 1.9).

В настоящее время известны многочисленные производные «нормального»  $[1,1,1]$  коррола, а также  $[2,0,1]$  коррол, который получил название изокоррол. Согласно результатам квантово-химических расчетов, энергия основного состояния изокоррола и  $[2,1,0]$  коррола выше таковой у нормального коррола соответственно на 7,9 и 18,1 ккал/моль [79]. Сопоставление этих значений с величинами, рассчитанными для изомеров порфина, позволяет предположить принципиальную возможность получения стабильной молекулы  $[2,1,0]$  коррола.

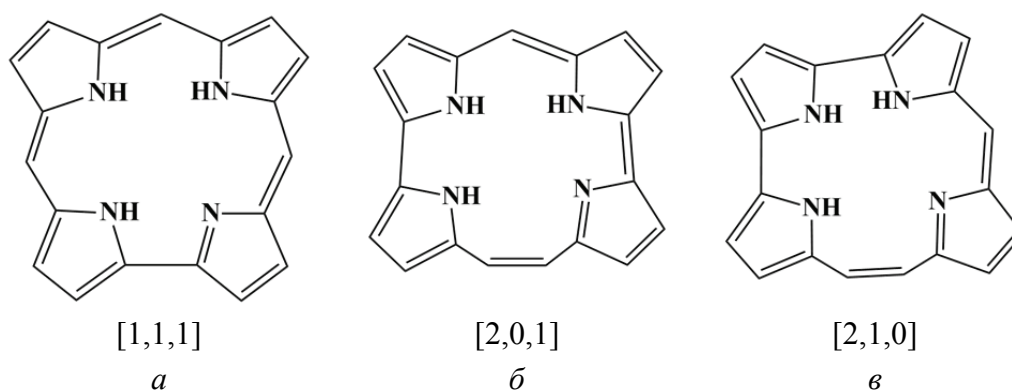


Рис. 1.9. Структурные формулы изомеров коррола

Сокращение макроцикла в корролах приводит к тому, что он содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, в отличие от порфиринового макроцикла, содержащего два пиррольных и два пирролениновых кольца. Наличие в ядре сокращенного тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов трех протонов приводит к нарушению планарности тетрапиррольного макроцикла, поскольку сумма ван-дер-ваальсовых радиусов протонов превышает диаметр ядра. Это влечет за собой альтернированный (вверх-вниз-вверх) выход пиррольных колец из плоскости макроцикла и пирамидализацию пиррольных атомов азота, в результате чего они приобретают частичную  $sp^3$ -гибридизацию [94, 95]. Уменьшение расстояния между двумя соседними пиррольными и пирролениновыми кольцами в сокращенном макроцикле корролов благоприятствует формированию внутримолекулярной водородной связи, которая, в свою очередь, способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла. В результате воздействия данных факторов, даже при отсутствии стерических взаимодействий периферических заместителей, формируется непланарная конформация тетрапиррольного макроцикла корролов.

Снижение молекулярной симметрии для свободных оснований корролов (точечная группа симметрии не выше  $C_s$ ) по сравнению со свободными основаниями порфиринов ( $D_{2h}$ ) допускает возможность их существования в виде двух NH таутомеров, отличающихся электронной структурой и конформацией макроцикла в результате различного расположения протонов в ядре макроцикла. Итоги экспериментальных исследований подтверждают [94–101], что в растворах свободные основания корролов с различным типом периферического замещения действительно сосуществуют в

виде двух NH таутомеров, которые отличаются спектрально-люминесцентными и физико-химическими характеристиками: таутомер с расположением пиррольных протонов на атомах N<sub>21</sub>, N<sub>22</sub>, N<sub>23</sub> имеет меньшую энергию S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> перехода в спектре поглощения – длинноволновой T1 таутомер; таутомер с расположением пиррольных протонов на атомах N<sub>21</sub>, N<sub>22</sub>, N<sub>24</sub> обладает большей энергией S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> перехода в спектре поглощения – коротковолновой T2 таутомер (рис. 1.10) [94, 97].

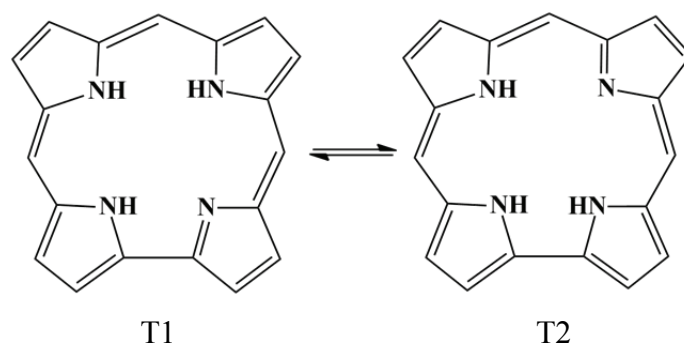


Рис. 1.10. Схема NH-таутомеризации свободного основания коррола:  
T1 – длинноволновой таутомер; T2 – коротковолновой таутомер

Кроме вышеописанных изомеров коррола, различающихся строением мостиков между пиррольными кольцами, получены также N-инвертированные изомеры [1,1,1] коррола различного строения (рис. 1.11) [102]. Отметим, что в изомере, изображенном на рис. 1.11, в, бипиррольный фрагмент соединяется связью C<sub>α</sub>-N. Специфика молекулярной структуры данного изомера позволила дать ему собственное название – норрол.

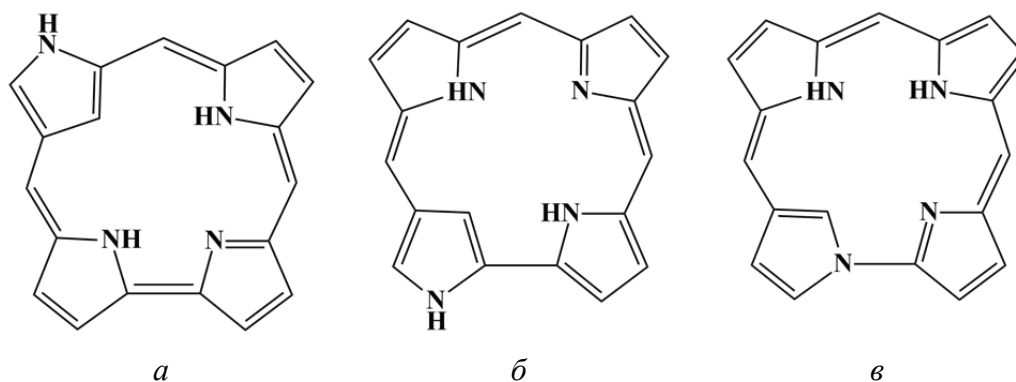


Рис. 1.11. Структурные формулы  
N-инвертированных изомеров [1,1,1] коррола:  
а – N изомер T1 таутомера; б – N изомер T2 таутомера; в – норрол

Как показано выше, изменение размера и типа мостиков, соединяющих четыре пиррольных кольца в макроцикл, не изменяют принципиальных характеристик тетрапиррольных макроциклических соединений. Это стимулировало развитие работ по синтезу новых типов сокращенных (рис. 1.12, *a*) и расширенных тетрапиррольных макроциклов (рис. 1.12, *б*). Анализ свойств [5,5,5,5] аналога порфирина показывает [103], что, несмотря на определенные индивидуальные особенности, это соединение обладает качественно сходными характеристиками с порфином. В то же время норкоррол, будучи более близким по строению к порфину, отличается от него. Однако данные различия обусловлены не собственно строением молекулы, а изменением ее электронной структуры: [5,5,5,5] аналог порфирина обладает ароматической  $\pi$ -сопряженной электронной системой, в то время как норкоррол антиароматичен (см. гл. 2).

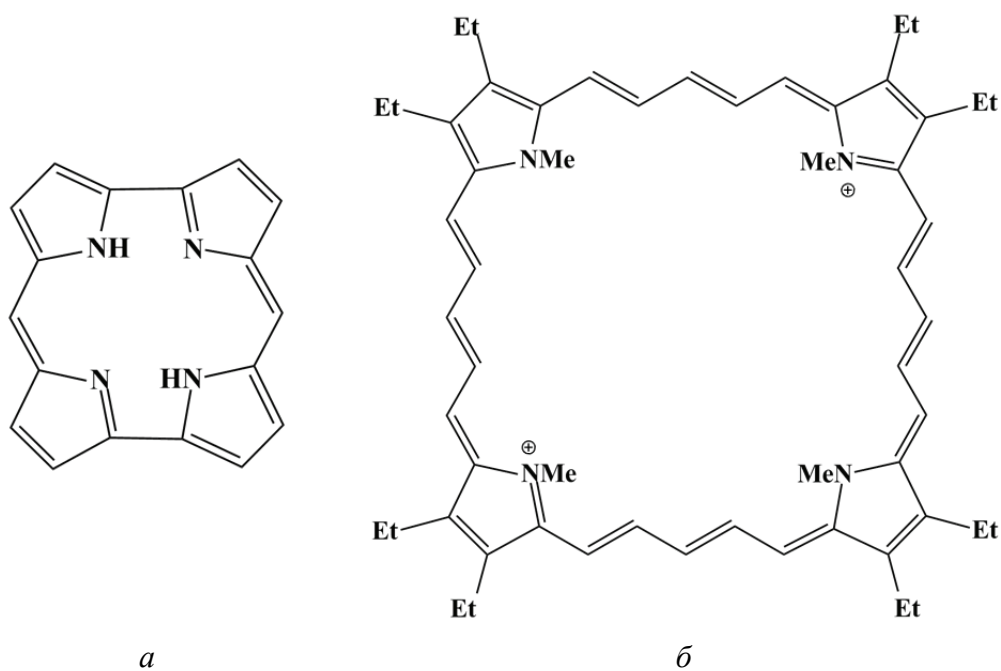


Рис. 1.12. Примеры молекулярной структуры сокращенных и расширенных тетрапиррольных макроциклов:  
*a* – норкоррол; *б* – винилогический [5,5,5,5] аналог порфирина

Свои важнейшие биологические функции тетрапиррольные соединения выполняют в виде металлокомплексов, поэтому одним из важнейших свойств тетрапиррольных соединений следует считать их способность к образованию комплексов с катионами, и, в



первую очередь, с катионами металлов, при этом в ядре тетрапиррольного макроцикла формируются четыре эквивалентные  $\sigma$ -связи катион – N. В настоящее время принято считать, что комплексообразование ионов металлов порфиринами происходит в переходном состоянии по одностадийному бимолекулярному механизму (рис. 1.13), предложенному Б. Д. Березиным и развитому в работах его научной школы [2]. Данный механизм подразумевает формирование переходного состояния, в котором: а) происходят изменения и частичное разрушение координационной сферы сольватированного иона металла; б) формируются две координационные связи между ионом металла и третичными атомами азота в ядре макроцикла; с) в результате сольватации происходит поляризация N–H связей, сопровождаемая увеличением их длины.

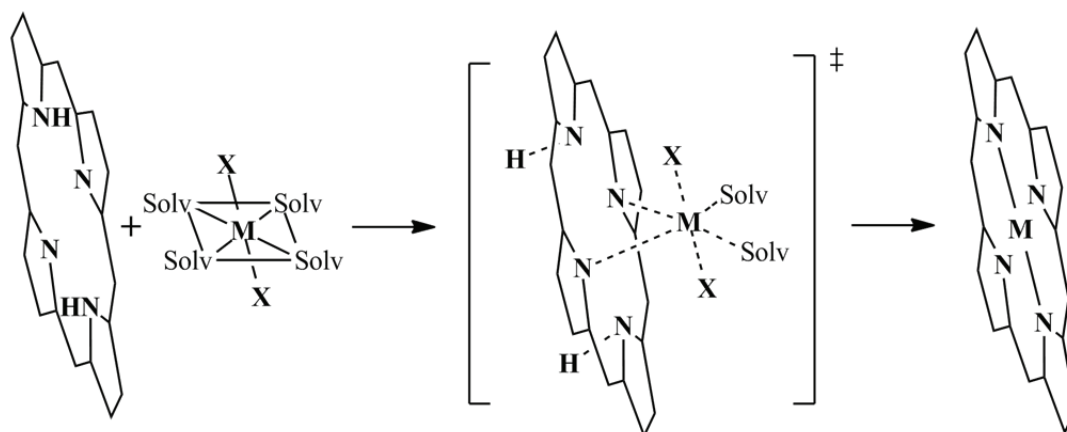


Рис. 1.13. Схема комплексообразования ионов металлов свободными основаниями порфиринов

Тетрапиррольный макроцикл представляет собой ди- или трианионный лиганд для координируемого катиона металла: тетрапиррольные макроциклы с двумя пиррольными протонами в ядре, к которым относятся собственно порфирины, являются дианионными лигандами, а молекулы свободных оснований королю, которые содержат три пиррольных кольца, формируют трианионные лиганды. Комплексы наиболее простого строения формируются при соответствии валентности координируемого иона металла типу лиганда. Порфирины эффективно образуют тетракоординированные комплексы с двухвалентными металлами, а королю – с трехвалентными. При большей валентности металла к нему дополнительно присоединяются аксиальные экстралиганды,

располагающиеся на оси симметрии молекулы координированного тетрапиррольного макроцикла [2, 104].

Необходимо отметить, что металлокомплексы корролов обладают свойством неинноцентности, которое заключается в том, что между макроциклическим лигандом и координированным ионом металла может осуществляться перенос электрона, в результате которого изменяется степень окисления иона металла, а электронная система макроциклического лиганда приобретает радикальный характер [105–109]. Таким образом, макроцикл коррола играет роль редокс-активного лиганда и способен в составе металлокомплекса стабилизировать металл в различных степенях окисления, без необходимости присоединения к координированному иону металла аксиальных лигандов.

Размер и форма полости координационного центра меняются в зависимости от типа тетрапиррольного макроцикла и архитектуры периферического замещения [110]. В случае, когда размер полости координационного центра близок к ионному радиусу хелатируемого катиона металла, то металлокомплекс имеет планарную конформацию. Если же взаимное соответствие размеров и формы отсутствует, то тетрапиррольный макроцикл испытывает деформацию, тип и величина которой определяются как разницей в форме и размерах координационного центра и хелатируемого катиона металла, так и силой формирующихся связей между катионом металла и атомами азота пиррольных колец.

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. (АНТИ)АРОМАТИЧНОСТЬ

Тетрапиррольные макроциклические соединения представляют собой многоэлектронные молекулярные системы, адекватные способы описания электронной структуры которых были развиты относительно недавно. Поэтому углубление и уточнение представлений об электронной структуре тетрапиррольных соединений шло параллельно развитию и совершенствованию в целом квантовомеханических подходов к описанию многоэлектронных молекулярных систем.

Тетрапиррольные соединения характеризуются сопряженной системой связанных  $p$ -орбиталей, которая обеспечивает делокализацию  $\pi$ -электронов по макроциклу. Формирование сопряженной делокализованной системы  $\pi$ -электронов приводит к уменьшению энергии молекулы и увеличивает ее стабильность. Принято считать, что сопряжение  $p$ -орбиталей обеспечивается их перекрыванием в молекулярных структурах с чередованием одиночных и кратных (чаще всего двойных) связей, и поэтому сопряженным системам приписывают планарную конформацию, при которой перекрывание  $p$ -орбиталей максимально. Однако, как мы увидим в гл. 3, значительная часть тетрапиррольных молекул обладает непланарным макроциклом, но при этом сохраняет свойства делокализованной системы  $\pi$ -электронов. Действительно, квантовохимические расчеты показывают, что  $p$ -орбитали имеют нулевое перекрывание только при строго ортогональном расположении. В любом другом случае перекрывание имеет место, и его величина, а следовательно, и эффективность сопряжения возрастает при уменьшении торсионного угла между осями симметрии  $p$ -орбиталей. Давно показано [111], что раздельное рассмотрение  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов в молекуле является приближением даже для бензола, поэтому сообщения о том, что сопряжение в молекуле может формироваться,

по крайней мере, с участием  $\sigma$ -электронов, не должны быть удивительными [112]. Таким образом, общая делокализованная сопряженная система может быть сформирована при соединении двух  $\pi$ -сопряженных фрагментов посредством спейсера (например,  $-\text{CH}_2-$ ), который формально разрывает цепочку пространственно перекрывающихся  $p$ -орбиталей [113, 114]. Это в полной мере относится и к рассмотренному выше случаю формирования гидрированных по *мезо*-положениям макроцикла производных порфиринов. Вероятно, связи  $C_m$  атома не являются строго эквивалентными, и имеет место перераспределение электронной плотности между «свободными»  $\text{C-N}$  связями и связями, вовлеченными в формирование макроциклического контура.

Если молекула с сопряженной делокализованной системой  $\pi$ -электронов имеет циклическое строение, то при выполнении определенных условий она испытывает дополнительную стабилизацию (дестабилизацию) и приобретает новые характерные свойства, совокупность которых принято называть ароматичностью (антиароматичностью) (табл. 2.1).

Стабилизация либо дестабилизация молекулы обусловлена соответственно заселением определенных «связывающих» либо «несвязывающих» молекулярных орбиталей. Необходимым условием ароматичности (антиароматичности) молекулы является формирование ее циклической сопряженной  $\pi$ -системы некоторым фиксированным числом электронов, которое определяется топологией молекулярной конформации и типом электронной оболочки.

Традиционно предполагается, что в циклических молекулярных системах с чередованием одиночных и двойных связей оси симметрии всех  $p$ -орбиталей ориентированы в одном и том же направлении (рис. 2.1, *a*), что обеспечивает их максимальное перекрывание. У симметричной тетрапиррольной молекулы  $\pi$ -электронная система макроцикла обладает цилиндрической симметрией. Молекулы с такой топологией являются ароматическими, если число  $\pi$ -электронов в сопряженной макроциклической системе удовлетворяет правилу Хюккеля  $[4n + 2]$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Правило Хюккеля первоначально было сформулировано для моноциклических углеводородов, однако позднее эту концепцию обобщили для макроциклических систем и с успехом применяют для анализа ароматичности тетрапиррольных соединений [115].

Таблица 2.1

**Основные физико-химические свойства ароматических  
и антиароматических  $\pi$ -сопряженных макроциклических соединений**

Свойство	Ароматические соединения	Антиароматические соединения
Энергия: циклического сопряжения	Стабилизация	Дестабилизация
делокализации электронов	Возрастает	Уменьшается
зазора ВЗМО-НВМО	Увеличивается	Уменьшается
Геометрия: длины связей	Выравниваются	Альтернированы
предпочтительная конформация макроцикла	Планарная	Непланарная
Магнитные свойства: анизотропия магнитной восприимчивости	Возрастает	Уменьшается
индуцированный кольцевой ток	Диатропный	Паратропный
$^1\text{H}$ ЯМР сдвиги экзоциклических протонов	Слабополюсные	Сильнополюсные
эндоциклических протонов	Сильнополюсные	Слабополюсные
Реакционная способность: структура архетипа	Бензол	Циклотетраен
предпочтение реакций	Замещения	Присоединения
Спектроскопия: сдвиг полос в электронно-колебательных спектрах	Гипсохромный	Батохромный
экстинкция полос	Высокая	Низкая
симметрия ИК/КР спектров	Высокая	Низкая

Вместе тем, как было отмечено выше, молекулярные структуры с чередованием одиночных и двойных связей обладают определенной молекулярной подвижностью. Если сопряженная цепочка не очень короткая, то единое  $\pi$ -электронное облако может закручиваться на  $180^\circ$ , так что все оси  $p$ -орбиталей лежат на некоторой воображаемой поверхности Мебиуса (рис. 2.1, б). Такая циклическая молекула будет ароматической, если ее сопряженная электронная система сформирована  $[4n]$   $\pi$ -электронами [116], а сам тип ароматичности получил название ароматичности по Мебиусу (мебиусовской ароматичности).

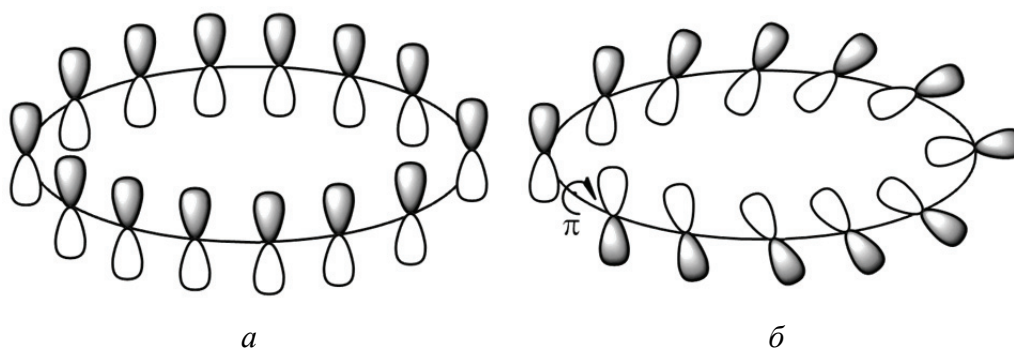


Рис. 2.1. Орбитальное представление циклических молекулярных систем с ароматичностью:

*a* – по Хюккелю,  $[4n + 2]$   $\pi$ -электронов ( $n = 3$ );  
*б* – по Мебиусу,  $[4n]$   $\pi$ -электронов ( $n = 3$ )

Следует отметить, что между описанными случаями ароматичности по Хюккелю и по Мебиусу существует взаимосвязь [117, 118]. Так, ароматическая по Хюккелю молекула с  $[4n + 2]$   $\pi$ -электронов является антиароматической по Мебиусу, а при изменении количества  $\pi$ -электронов до  $[4n]$  (например, при двукратном окислении либо восстановлении) становится антиароматической по Хюккелю и ароматической по Мебиусу. Получается, что при сохранении топологии молекулы изменение числа  $\pi$ -электронов обуславливает не столько количественные, сколько качественные изменения ее электронной структуры. Данный вывод подтверждается результатами недавних теоретических исследований ароматичности тетрапиррольных макроциклических систем [119, 120]. С другой стороны, когда конформационная подвижность сопряженной  $\pi$ -системы допускает возможность (обратимого) изменения топологии молекулы с закручиванием на  $180^\circ$  сопряженного  $\pi$ -электронного облака [121], при той же электронной конфигурации молекула будет либо ароматической, либо антиароматической.

Анализ результатов изучения электронной структуры в зависимости от топологии молекулярной системы позволил установить, что количество полуоборотов (на  $180^\circ$ ) сопряженного  $\pi$ -электронного облака является ключевым параметром, позволяющим охарактеризовать ароматичность для молекулы с данным числом  $\pi$ -электронов. Так, если количество полуоборотов четное (например 2, т. е. при полном обороте), то нет скачка фазы между волновыми функциями соседних  $p$ -орбиталей, в результате чего тип ароматичности сохраняется [122]. Это позволяет предполо-

жить существование стабильных молекулярных систем с весьма сложной пространственной конфигурацией, которые тем не менее будут ароматическими.

Так, недавно опубликована работа, в которой описана олигопиррольная макрогетероциклическая молекула [52]-додекафирина, содержащая 54  $\pi$ -электрона [123]. Молекула замещена по *мезо*-положениям пентафторфенильными группами, а молекулярная конформация стабилизирована координацией двух ионов Pd и мостиком 1,4-фенилена, присоединенным в 5-м и 35-м положениях макроцикла (рис. 2.2). Молекула является ароматической несмотря на то, что сопряженное  $\pi$ -электронное облако ее закручено на угол  $720^\circ$  (четыре полуоборота).

Данный пример указывает на то, что ароматичность конформационно-подвижных олигопиррольных соединений не является однозначно определенной, а может изменяться соответственно текущей молекулярной конформации макрогетероциклического кольца.

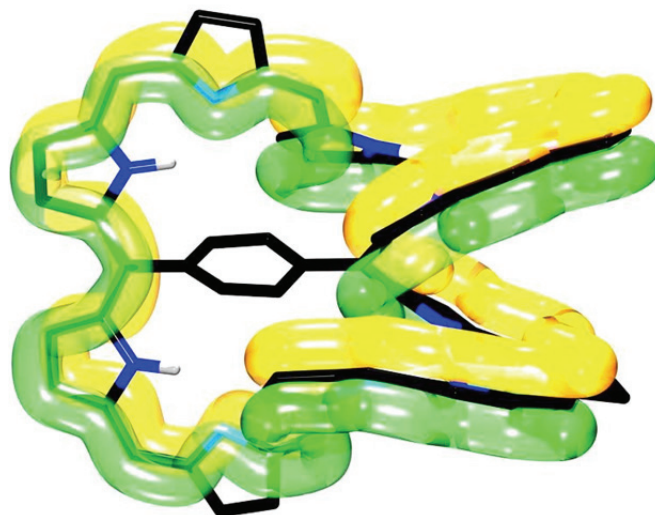


Рис. 2.2. Пространственная структура макроцикла молекулы [52]-додекафирина и контура его ароматического  $\pi$ -сопряжения [123]

Таким образом, теоретически постулированная взаимосвязь количества  $\pi$ -электронов в сопряженной системе, топологии макроцикла и его ароматичности экспериментально подтверждаются. Данная взаимосвязь представлена обобщенными правилами Хюккеля для ароматичности макроциклических систем (табл. 2.2).

## Обобщенные правила Хюккеля для ароматичности

Угол закручивания сопряженной $\pi$ -цепочки, рад	Количество $\pi$ -электронов в молекуле	
	$[4n + 2]$	$[4n]$
$2\pi m, m = 0, 1, 2, 3 \dots$	Ароматичность	Антиароматичность
$(2m + 1)\pi, m = 0, 1, 2, 3 \dots$	Антиароматичность	Ароматичность

Все вышеизложенное рассмотрение электронной структуры макрогетероциклических соединений относится к их основному электронному состоянию. Как правило, в основном электронном состоянии все электроны в молекуле спаренные. В результате суммарный спин молекулы равен 0, а само состояние является синглетным ( $S_0$  состояние). Электронная оболочка, в которой все электроны спарены, называется закрытой (либо замкнутой). Распаривание электронов происходит в результате заселения нижнего возбужденного триплетного состояния ( $T_1$  состояние) при (фото)возбуждении молекулы. Заселение триплетного состояния приводит к формированию другого типа электронной оболочки, которую называют открытой. Необходимо отметить, что возбужденные синглетные состояния занимают по строению электронной оболочки некоторое промежуточное положение между основным  $S_0$  состоянием и триплетными состояниями. С одной стороны, суммарный спин электронной оболочки равен 0, но два электрона не спарены и находятся на разных молекулярных орбиталях, т. е. молекулярные орбитали заполнены неполностью. Для таких молекулярных систем будет наблюдаться стабилизация либо дестабилизация сопряженной  $\pi$ -системы молекулярных орбиталей в зависимости от характера сопряжения молекулярной орбитали с неспаренным электроном и всех остальных молекулярных орбиталей. Берд в 1972 г. показал, что в результате такого взаимодействия правила Хюккеля для ароматичности в основном электронном состоянии (см. выше) инвертируются при заселении нижнего возбужденного триплетного  $T_1$  состояния  $\pi\pi^*$  природы [124]. В триплетном  $T_1$  состоянии молекула с  $[4n + 2]$   $\pi$ -электронами будет антиароматической, а антиароматическая в основном электронном состоянии молекула с  $[4n]$   $\pi$ -электронами станет ароматической.



Инверсия ароматичности при заселении нижнего возбужденного триплетного  $T_1$  состояния сопровождается электронной стабилизацией и планаризацией макроциклической структуры молекулы [125]. Позднее правило Берда об инверсии ароматичности было расширено и на синглетные возбужденные состояния: инверсия ароматичности была показана теоретически [126], а затем и экспериментально [127]. Экспериментальные доказательства инверсии ароматичности заселении  $S_1$  и  $T_1$  состояний были получены недавно для расширенных олигопиррольных макроциклических молекул [26]- и [28]-гексафиринов [119–120].

Таким образом, понятие ароматичности для того или иного соединения должно обязательно соотноситься с его молекулярной конформацией и природой электронного состояния, в зависимости от которых соединение может проявлять либо хюккелевскую, либо мебиусовскую ароматичность. Очевидно, что конформационная подвижность тетрапиррольных макроциклов не достаточна для того, чтобы стабилизировать конформер с мебиусовской топологией, однако инверсия ароматичности при заселении возбужденных состояний должна обязательно приниматься во внимание при анализе экспериментальных данных. Так, например, правило Берда позволяет дать простой ответ на вопрос о причинах низкого коэффициента экстинкции полос в спектрах триплет-триплетного поглощения порфиринов и родственных соединений. При заселении триплетного  $T_1$  состояния происходит инверсия ароматичности (либо, по крайней мере, снижение степени ароматичности), а для антиароматических молекул коэффициенты экстинкции полос поглощения меньше по сравнению с таковыми для ароматических (см. табл. 2.1).

Молекулы собственно порфиринов являются, как правило, ароматическими соединениями, причем понятие ароматичности имеет для них иерархический характер. Пиррольные кольца, сами по себе являющиеся ароматическими молекулами, вовлечены в формирование макроциклической ароматической сопряженной  $\pi$ -электронной системы. Ароматичность, обусловленную пиррольными фрагментами макроцикла, называют *локальной ароматичностью*, а ароматичность макроциклической структуры порфирина в целом – *глобальной ароматичностью*, макроциклической ароматичностью либо просто ароматичностью [128]. Концепция макроциклической ароматичности порфиринов и их

аналогов остается ключевым элементом в рассмотрении их электронной структуры. Предложено, что кинетическая устойчивость тетрапиррольного макроцикла и его магнитные свойства определяются контуром сопряженной  $\pi$ -электронной системы макроцикла [128], даже если макроциклическая ароматичность является производной от локальной ароматичности пиррольных фрагментов [129].

Тетрапиррольные соединения используются в качестве элементарных блоков для синтеза супрамолекулярных систем разной архитектуры, среди которых особый интерес вызывают порфириновые полимеры. С точки зрения ароматичности, особый интерес вызывают сопряженные полимерные порфириновые системы с различной супрамолекулярной архитектурой и разными типами сопряжения порфириновых субъединиц [88]. Полимерные системы создаются с целью усиления одного или нескольких свойств порфиринового макроцикла благодаря аддитивным либо синергетическим эффектам [130], например, для повышения эффективности светособирающих антенн. Важно, чтобы необходимые свойства в субъединицах при полимеризации сохранялись. Поскольку ароматичность макроцикла является ключевым параметром, определяющим его оптические и физико-химические свойства, то вызывает значительный интерес вопрос о том, какова ароматичность отдельных порфириновых субъединиц в составе полимера.

Результаты теоретических исследований указывают на то, что порфириновые макроциклы в составе полностью сопряженных полимерных порфириновых цепочек обнаруживают различную степень ароматичности, которая обусловлена, главным образом, типом сопряжения субъединиц при полимеризации [87]. Высокая вероятность формирования антиароматических кольцевых токов при связывании через *мезо*-положения приводит к заметному снижению степени ароматичности субъединиц (рис. 2.3, *a*), в то время как аннелирование макроциклов по  $C_b-C_b$  связям (рис. 2.3, *b*) пиррольных колец на нее практически не влияет. Таким образом, выбор архитектуры и способ сопряжения субъединиц являются ключевыми элементами в направленном синтезе сопряженных супрамолекулярных систем на основе порфириновых макроциклов.

Определение контура сопряженной  $\pi$ -электронной системы тетрапиррольных макроциклов является предметом многочисленных исследований. Молекулярная структура тетрапиррольного

макроцикла с восемью точками ветвления допускает существование нескольких вариантов контура  $\pi$ -сопряжения. Для собственно порфиринов, макроцикл которых включает 26  $\pi$ -электронов, сразу несколько контуров, содержащих все 26, 22 или 18  $\pi$ -электронов сопряженной системы, удовлетворяют правилу Хюккеля  $[4n + 2]$  при  $n$  соответственно равном 6, 5 и 4. Вероятно, что контур сопряжения, определяющий ароматические свойства молекулы, представляет собой не один из вышеупомянутых контуров, а их линейную комбинацию [131]. Потенциально различный вклад отдельных возможных контуров сопряжения в макроциклическую ароматичность нашел отражение в предложении дифференцировать молекулы порфиринов и их аналогов согласно числу  $\pi$ -электронов в самом коротком возможном контуре сопряжения [132].

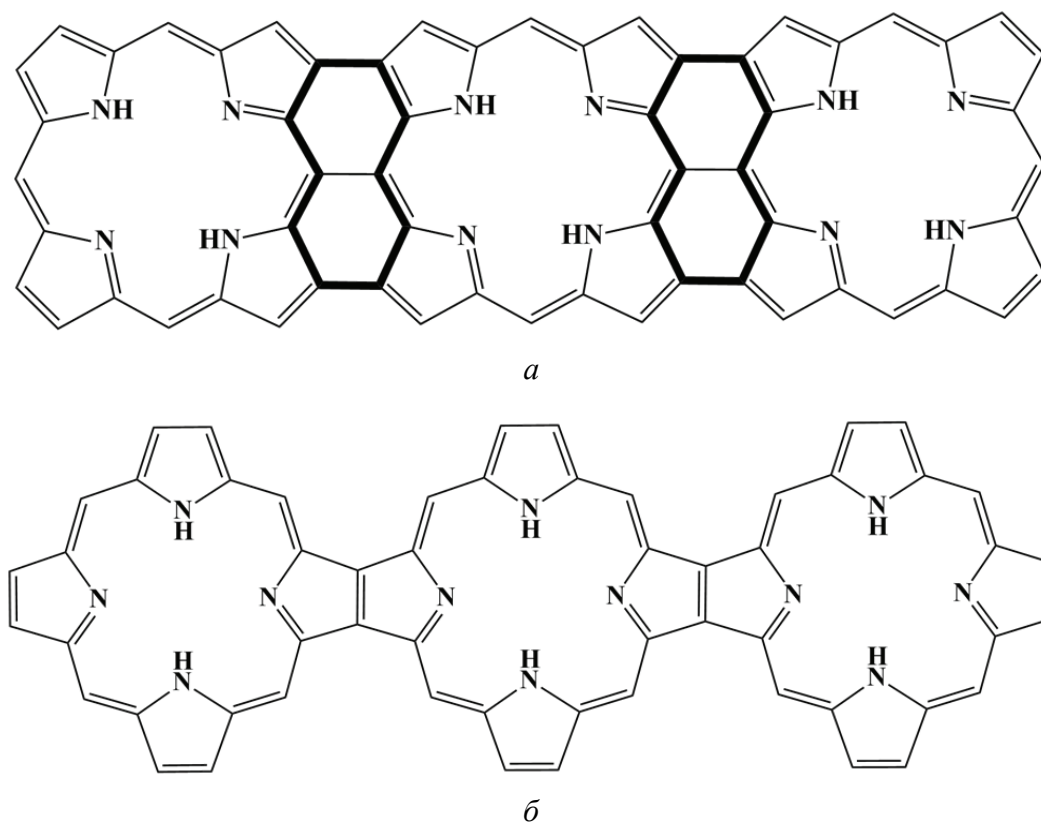


Рис. 2.3. Типы сопрягающих соединений порфириновых субъединиц в порфириновом полимере:

*а* – по мезо- и  $C_b$  положениям.

Жирными линиями отмечены контуры антиароматических кольцевых токов;  
*б* – по  $C_b-C_b$  связям пиррольных колец

Традиционно контур сопряжения в порфириновом макроцикле принято рассматривать как состоящую из 18  $\pi$ -электронов, подобную [18]-аннулену, циклическую субструктуру (рис. 2.4, *a*), в которую не вовлекаются NH-группы пиррольных колец [133, 134]. Несомненным достоинством данной модели контура сопряжения является способность без каких-либо дополнительных допущений объяснить ароматичность ди- и тетрагидропроизводных порфиринов, макроцикл которых содержит соответственно 24 и 22  $\pi$ -электрона. С помощью 18-членной модели контура сопряжения также объясняются свойства N-инвертированных порфиринов, карбапорфиринов и их многочисленных аналогов [135]. Таким образом, простая в применении модель [18]-аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения позволяет правильно предсказать свойства тетрапиррольных макроциклов различного строения, несмотря на наличие стерических и электронных (индуктивных и резонансных) эффектов, приводящих к значительному перераспределению электронной плотности в макроцикле.

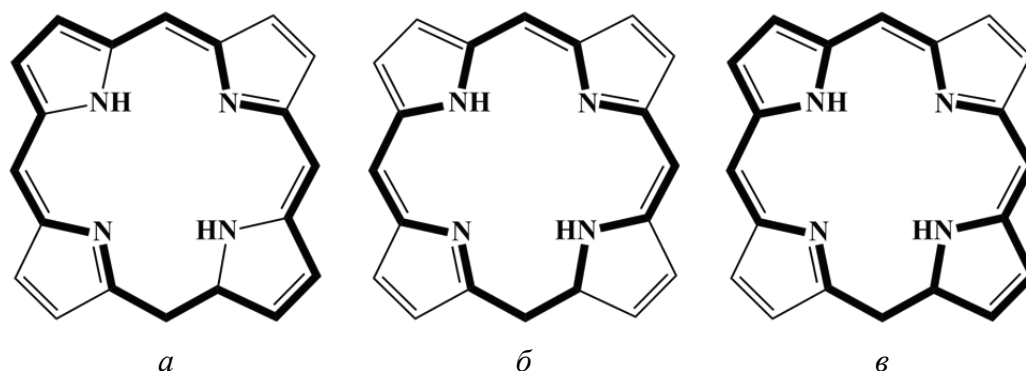


Рис. 2.4. Контур сопряжения в макроцикле порфина:

*a* – [18]-аннуленоподобный 18-членный контур;

*б* – 18-членный крестоподобный контур; *в* – 22-членный контур Шлейера

Несмотря на адекватность вышеописанной модели, предложены и другие способы формирования контура  $\pi$ -сопряжения. Так, предложен 18-членный крестоподобный контур цикла сопряжения, включающий *мезо*-положения и все 4 атома азота пиррольных и пирролениновых колец, а  $C_b-C_b$  связи в пиррольных кольцах являются экзоциклическими (рис. 2.4, *б*) [136]. Существование такой сопряженной системы маловероятно, поскольку она должна была бы обеспечить формирование стабильных гекса- и октагид-

ропроизводных, что не подтверждается данными экспериментов. Отмечено, что для описания свободных оснований порфиринов такая модель контура сопряжения не применима, хотя возможно ее использовать для металлокомплексов [131]. Данная модель не подтверждается результатами выполненных несколькими группами квантовохимических расчетов [131, 137], которые полностью исключают ее применение для описания контура сопряжения в порфиринах, за исключением случая, когда все пиррольные кольца будут неароматическими, и внутренний крестоподобный контур сопряжения останется единственно возможным.

На основании анализа результатов теоретических расчетов величины экранирования ароматического кольцевого тока (*англ.* ARCS – aromatic ring current shielding) в тетрапиррольных соединениях было предложено, что контур  $\pi$ -сопряжения формируется в итоге суперпозиции 18-, 22- и 26-членных контуров  $\pi$ -сопряжения [131], причем есть два различных 18-членных контура, три 22-членных и один 26-членный. Возможность формирования трех контуров сопряжения с 22  $\pi$ -электронами указывает на их доминирующий вклад в суммарный контур сопряжения макроцикла. Эти результаты согласуются с более ранним предложением Шлейера и других о том, что ароматические свойства порфиринов наилучшим образом описываются контуром сопряжения, включающим 22  $\pi$ -электрона (рис. 2.4, в) [138]. Для дигидропорфиринов макроциклический контур  $\pi$ -сопряжения формируется в результате суперпозиции нескольких 22-членных контуров  $\pi$ -сопряжения, а для тетрагидропорфиринов контуром, включающим все 22  $\pi$ -электрона молекулы [131].

Недавно опубликована большая серия работ по применению расчетов индуцированного магнитным полем кольцевого тока с калибровкой (*англ.* GIMIC – gauge-including magnetically induced current) для определения контура  $\pi$ -сопряжения в тетрапиррольных молекулах [137, 139–144]. Данный подход гораздо более точен по сравнению с ранее использовавшимися методами и позволяет получить достоверные количественные данные о величине индуцированного магнитным полем кольцевого тока [139]. Основные результаты данных исследований в целом согласуются с результатами, полученными с использованием метода экранирования ароматического кольцевого тока. Прежде всего подтверждена суперпозиция многих контуров в формировании результирующего

контура макроциклического сопряжения, так что все сопряженные связи между атомами в макроцикле участвуют в формировании контуров кольцевого тока, причем это не зависит от формального числа  $\pi$ -электронов. Традиционная модель [18]-аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения не отражает путь макроциклического кольцевого тока, а модель 18-членного крестоподобного контура цикла сопряжения не корректна. При этом показано, что индуцированный магнитным полем ток разветвляется при протекании через пиррольные и пирролениновые кольца различным образом: в пиррольных кольцах по внутреннему рукаву через  $-NH-$  связи сила тока оказывается в 2,5–3,8 раза (в зависимости от степени гидрирования макроцикла) меньшей, чем по внешнему рукаву через  $C_b-C_b$  связи, в то время как в пирролениновых кольцах величина силы тока практически одинакова как через  $-N=$  связи, так и через  $C_b-C_b$  связи. Таким образом, вклады различных контуров в формирование результирующего контура макроциклического сопряжения оказываются различными, и поэтому можно говорить о доминирующих контурах сопряжения в макроцикле (рис. 2.5), для которых сила кольцевого тока наибольшая [137].

Следует отметить, что анализ контуров сопряжения на основе расчетов индуцированного магнитным полем кольцевого тока позволил существенно углубить представления об ароматичности и характере сопряжения в тетрапиррольных макроциклических системах. Вместе с тем нельзя не отметить тот факт, что индуцированный магнитным полем кольцевой ток является производной величиной от электродвижущей силы индукции. При заданном значении магнитной индукции  $\vec{B}$  величина силы тока определяется площадью, ограниченной контуром, в котором индуцируется данный ток, и его ориентацией по отношению к направлению вектора индукции магнитного поля  $\vec{B}$ . Поэтому анализ результатов для молекулярных систем, характеризующихся существенными нарушениями планарности тетрапиррольного макроцикла, должен учитывать это обстоятельство. Кроме этого, требует рассмотрения взаимосвязь суммарной длины контуров цепи макроциклического сопряжения, числа  $\pi$ -электронов и степени делокализации сопряженного электронного облака в отдельных молекулярных фрагментах. Это необходимо для совместного анализа результатов, полученных для молекул с существенно различающейся структурой.

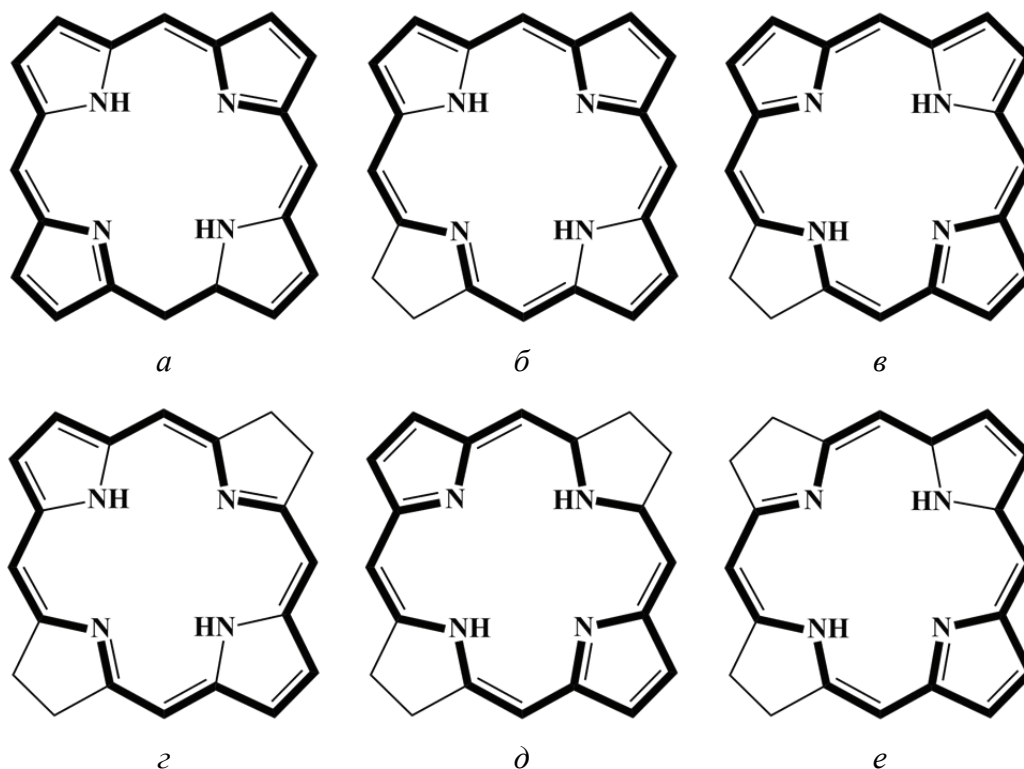


Рис. 2.5. Доминирующие контуры сопряжения согласно результатам расчета индуцированного магнитным полем кольцевого тока [137]:

*a* – порфин; *б*, *в* – таутомеры дигидропорфирина;  
*г*, *д* – таутомеры тетрагидропорфирина; *е* – *изо*-тетрагидропорфирин

Изучение ароматичности молекулярных систем осложняется тем обстоятельством, что понятие ароматичности часто трактуется различным образом [145, 146], а сама ароматичность не является непосредственно измеряемой физической величиной. Поэтому для количественной оценки применяются различные критерии либо параметры-дескрипторы, которые отражают влияние ароматичности на энергию молекулы, ее структурные параметры и магнитные свойства, стабильность и реакционную способность в определенных (тестовых) реакциях [147–149].

Экспериментальных критериев ароматичности мало (см. табл. 2.1), к ним относится характер реакционной способности, структурные и некоторые спектроскопические характеристики, а также магнитные свойства. При анализе спектров  $^1\text{H}$  ЯМР можно сделать определенные количественные оценки типа / степени ароматичности молекулы. Ароматическими (антиароматическими) считают такие макроциклические системы, в которых сигналы от экзоциклических

протонов в  $C_m$  либо  $C_b$  положениях обнаруживают слабополюсный (сильнополюсный) химический сдвиг  $\delta$ , в то время как сигналы эндоциклических протонов NH-групп обнаруживают сильнополюсный (слабополюсный) сдвиг. Так, например,  $C_m$  и  $C_b$  протоны в ароматической молекуле порфина обнаруживают слабополюсные сдвиги 10,58 и 9,74 м. д., соответственно, а протоны пиррольных колец испытывают сильнополюсный сдвиг – 3,76 м. д. [150]. Такие химически сдвиги обусловлены взаимно противоположным направлением векторов индукции внешнего  $\vec{B}$  и индуцированного кольцевым током  $\vec{B}'$  магнитных полей через поверхность, ограниченную контуром  $\pi$ -сопряжения. Варьирование величины химических сдвигов при структурных модификациях макроцикла следует трактовать как изменение степени ароматичности (либо антиароматичности) молекулы, а изменение знака (направления) химических сдвигов – как инверсию типа ароматичности.

К числу наиболее важных критериев ароматичности следует также отнести структурные критерии, поскольку характер ароматичности существенно влияет на молекулярную структуру. Экспериментальной характеристикой, чувствительной к характеру ароматичности молекулы, является длина связей в цепи сопряжения. Так, для антиароматической системы наблюдается значительное альтернирование длин связей (табл. 2.1), в то время как в ароматических системах длины связей выравниваются. Характер альтернирования длин связей связывается с амплитудой ароматичности и рассчитывается с использованием модели гармонического осциллятора (*англ.* НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity) [151]. Параметры при расчете выбираются таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола ароматичность, равную 1, при этом длины всех C–C связей выравниваются и равны  $R_{\text{опт}} = 1,388 \text{ \AA}$ , а все длины C–N связей равны  $R_{\text{опт}} = 1,334 \text{ \AA}$  [152]. Для ароматических тетрапиррольных макроциклов индекс ароматичности оказывается равным 0,87–0,90, при этом длины связей  $C_a$ – $C_m$  практически одинаковы: 1,40–1,41  $\text{ \AA}$ , в то время как для антиароматических молекул индекс ароматичности снижается до 0,5–0,6, а длины связей  $C_a$ – $C_m$  заметно альтернированы: 1,36–1,49  $\text{ \AA}$  [149]. Среднее значение двугранного угла между соседними пиррольными кольцами  $\Phi_p$  предложено рассматривать как индикатор торсионного напряжения контура сопряжения, а степень перекрывания  $p$ -орбиталей соседних атомов в макроциклическом контуре оценивается с помощью индекса  $\pi$ -сопряжения  $\Pi$  [153, 154].



Величина  $\Pi$  положительна для молекул с хюккелевской топологией и отрицательна для мебиусовской топологии. Для полностью планарных молекулярных систем, таких как порфин, значение  $\Pi$  равно 1, а для конформеров ароматических тетрапиррольных соединений, характеризующихся значительной степенью неплоскостных искажений, значение  $\Pi$  равно  $\geq 0,3$  [149]. Отметим, что модель гармонического осциллятора, торсионное напряжение контура сопряжения  $\Phi_p$  и индекс  $\pi$ -сопряжения  $\Pi$  используются также для анализа параметров молекулярной геометрии, рассчитанной квантово-химическими методами.

Необходимо сказать, что влияние ароматичности молекулы на величину экстинкции полос поглощения не является единственным, она зависит от размеров макроциклического контура и архитектуры периферического замещения, а также от особенностей энергетики молекулы. Как нам представляется, соотношение вышеупомянутых вкладов может варьироваться в широких пределах и должно рассматриваться индивидуально в каждом случае. Единственным случаем, когда только ароматичность определяет различия в величине коэффициента экстинкции полос поглощения, – это поглощение из основного  $S_0$  и возбужденных синглетных либо триплетных электронных состояний одной и той же молекулы.

Все остальные критерии ароматичности представляют собой параметры, полученные на основании результатов квантово-химических расчетов. Так, ядерно-независимый химический сдвиг (*англ.* NICS – nucleus independent chemical shift) – гипотетический химический сдвиг, рассчитанный в центре сопряженной  $\pi$ -системы (локального контура пиррольного фрагмента, либо макроцикла в целом), как правило, используется для расчета амплитуды и направления кольцевых токов в молекуле. Величины экранирования ароматического кольцевого тока AICD и индуцированного магнитным полем кольцевого тока с калибровкой GIMIC (см. выше) применяются для анализа степени делокализации  $\pi$ -электронов, определения относительных значений индуцированного магнитным полем тока и определения контуров  $\pi$ -сопряжения.

В некоторых случаях применяются дополнительные индикаторы ароматичности [149], при этом отмечается, что каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому для обоснованного вывода о характере ароматичности молекулы рекомендуется использовать набор индикаторов. В случае согласованных значений всех (большинства) индикаторов обоснованность вывода увеличивается.

## **ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ключевая роль тетрапиррольных макроциклических соединений в функционировании фотосинтетического аппарата растений обусловила многочисленные попытки интерпретации их электронных спектров поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

Первым из таких теоретических подходов была теория свободного электрона, в которой одноэлектронное возбуждение рассматривалось как движение частицы (т. е. электрона) по кольцу, содержащему 18 узловых точек (атомов). Поскольку есть два возможных направления движения электрона (по и против часовой стрелки), то, согласно правилу квантования углового момента импульса  $L$ , получается набор дважды вырожденных возбужденных электронных состояний. Основное и возбужденные электронные состояния такой системы описываются волновой функцией, которая находится путем использования конфигурационного взаимодействия, заключающегося в смешивании (линейной комбинации) различных одноэлектронных волновых функций одной и той же симметрии. Учет правил отбора для электронных переходов в дипольном приближении ( $\Delta L = 0, \pm 1$ ) позволяет в результате получить два сильно различающихся по интенсивности электронных перехода и их энергии. Однако количество наблюдаемых в эксперименте электронных переходов (т. е. полос поглощения) теория объяснить не в состоянии.

Теория циклического полиена рассматривает молекулу свободного основания порфирина как 18-членный (либо 16-членный в случае металлокомплекса) циклический полиен. Аналогично теории свободного электрона формируются четыре одноэлектронных перехода между двумя вырожденными верхними заполненными молекулярными орбиталями (ВЗМО) и двумя нижними вакантными

молекулярными орбиталями (НВМО). Учет конфигурационного взаимодействия приводит к снятию вырождения и формированию четырех различных по энергии электронных переходов разной интенсивности. Однако этот подход, как и предыдущий, оказались не способны описать изменения в спектрах, обусловленные варьированием молекулярной структуры молекулы порфирина.

Очевидно, что основным недостатком ранних теоретических подходов, кратко рассмотренных выше, является игнорирование реальной молекулярной структуры тетрапиррольного макроцикла. Этому недостатка были лишены первые квантовохимические расчеты, выполненные по методу Хюккеля, позволившие рассчитать энергии двух невырожденных ВЗМО ( $a_{2u}$  и  $a_{1u}$ ) и двух вырожденных НВМО ( $e_{gx}$  и  $e_{gy}$ ) порфиринового макроцикла (рис. 3.1).

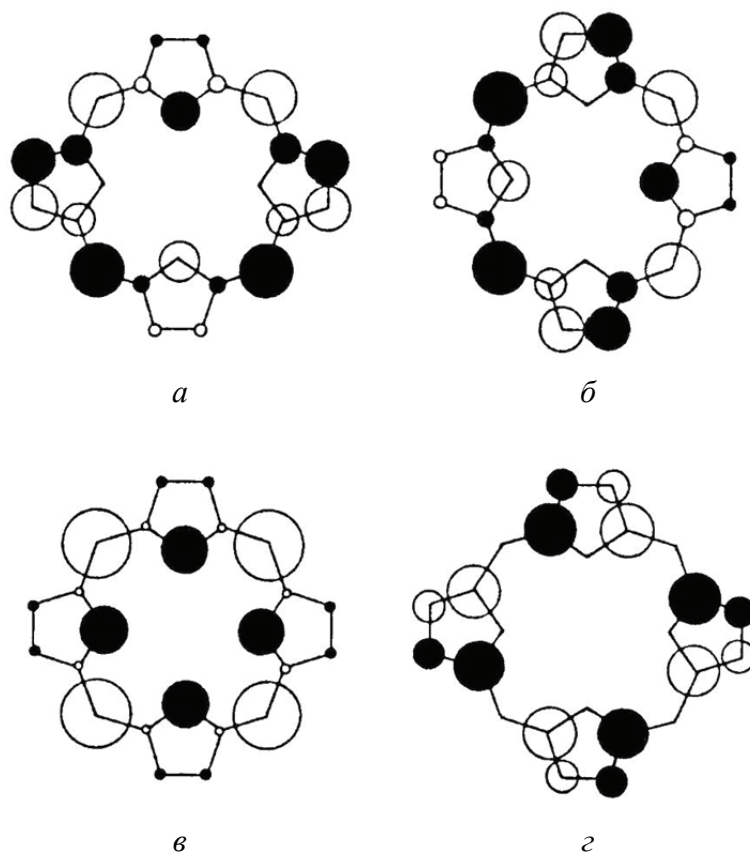


Рис. 3.1. НВМО и ВЗМО порфиринового макроцикла симметрии  $D_{4h}$ :  
 $a$  – НВМО  $e_{gx}$ ;  $б$  – НВМО  $e_{gy}$ ;  $в$  – ВЗМО  $a_{2u}$ ;  $г$  – ВЗМО  $a_{1u}$ .  
 Размер кругов пропорционален атомным орбитальным коэффициентам.  
 Положительный и отрицательный знаки коэффициентов показаны, соответственно, белыми и черными кругами

Электронные переходы между орбиталями были однозначно соотнесены с полосами в экспериментальном спектре поглощения, однако интенсивности всех электронных переходов оказались практически одинаковыми. Вместе тем, в отличие от предшествующих теоретических подходов, расчеты по методу Хюккеля позволили сделать качественные заключения о взаимосвязи изменений в строении тетрапиррольного макроцикла и электронных спектров поглощения.

Достоинства всех теоретических подходов удалось объединить Мартину Гоутерману в 1959 г. в предложенной им четырехорбитальной модели спектров поглощения тетрапиррольных соединений [155, 156]. В основе модели лежит теория молекулярных орбиталей Хюккеля, которая была дополнена допущением о случайном вырождении двух верхних заполненных молекулярных орбиталей и учетом конфигурационного взаимодействия. Следует отметить, что в четырехорбитальной модели молекулярные орбитали переобозначены ( $a_{2u} \rightarrow b_1$ ,  $a_{1u} \rightarrow b_2$ ,  $e_{gx} \rightarrow c_1$ ,  $e_{gy} \rightarrow c_2$ ) для того, чтобы использовать их без изменений для анализа спектров поглощения молекул с различающейся молекулярной симметрией (обычно ниже чем  $D_{4h}$ ). Одноэлектронные переходы между двумя ВЗМО и двумя НВМО приводят к формированию четырех электронных состояний, а учет взаимодействия одноэлектронных конфигураций одинаковой симметрии ведет к разрешенному характеру одной пары переходов и квазизапрещенному характеру другой пары переходов.

В случае вырождения ВЗМО в спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения (полоса *Sore*, или *B* полоса) на границе ультрафиолетовой и видимой областей спектра и обусловленная двумя переходами  $B_x$  и  $B_y$ , малоинтенсивная полоса поглощения в видимой области спектра (*Q* полоса), обусловленная двумя переходами  $Q_x$  и  $Q_y$ . Переходы в парах поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости порфиринового макроцикла, причем каждый из них формируется в результате суммирования двух одноэлектронных конфигураций:

$$B_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [b_2 \rightarrow c_1 + b_1 \rightarrow c_2];$$

$$B_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [b_1 \rightarrow c_1 + b_2 \rightarrow c_2];$$

$$Q_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [b_2 \rightarrow c_1 - b_1 \rightarrow c_2];$$

$$Q_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [b_1 \rightarrow c_1 - b_2 \rightarrow c_2].$$

Таким образом, для металлокомплексов порфиринов симметрии  $D_{4h}$  формируются малоинтенсивный переход в дважды вырожденное  $Q$  состояние и интенсивный переход в дважды вырожденное  $B$  состояние. Снижение симметрии до  $D_{2h}$  при переходе к свободному основанию приводит к снятию вырождения: ось  $x$ , проходящая по линии NH–NH, и ось  $y$ , ей перпендикулярная, становятся неэквивалентными. В результате формируются два малоинтенсивных перехода в  $Q_x$  и  $Q_y$  состояния и два интенсивных перехода в  $B_x$  и  $B_y$  состояния. Каждая из  $Q_x$  и  $Q_y$  полос свободного основания ( $Q$  полоса металлокомплекса) имеет колебательный (вибронный) спутник. Таким образом, в видимой области свободные основания порфиринов обнаруживают четыре полосы в спектрах поглощения, а спектры их металлокомплексов и дважды протонированных форм – две (рис. 3.2).

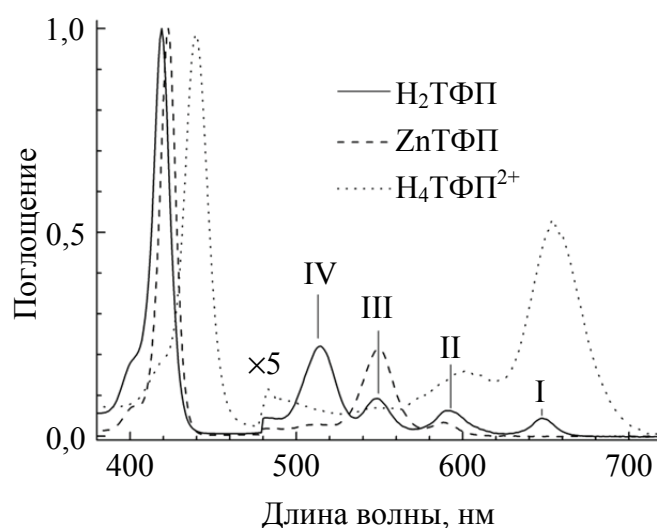


Рис. 3.2. Спектры поглощения свободного основания 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, его Zn-комплекса и дважды протонированной формы в дихлорметане при 293 К.

Полосы в видимой области спектра для свободного основания (справа налево):

I –  $Q_x(0,0)$ , II –  $Q_x(0,1)$ , III –  $Q_y(0,0)$ , IV –  $Q_y(0,1)$ .

Полосы I и III соответствуют чисто электронным переходам, а II и IV – электронно-колебательным (вибронным) переходам.

Для удобства спектры нормированы на величину оптической плотности в максимуме полосы Soret, а в области более 480 нм величина оптической плотности умножена на 5

Следует отметить, что электронно-колебательные (вибронные) полосы в спектре поглощения поляризованы не линейно, как полосы электронных переходов, а представляют собой плоские осцилляторы,

т. е. одновременно поляризованы по осям  $x$  и  $y$ , что обусловлено одинаковой активностью полносимметричных и неполносимметричных колебаний в спектрах поглощения [3]. Величина энергии расщепления между  $B_x$  и  $B_y$  состояниями при снятии вырождения намного меньше, чем для  $Q_x$  и  $Q_y$  полос, поэтому в спектре поглощения свободных оснований порфиринов отдельные полосы не разрешаются и наблюдается одна уширенная (иногда несимметричная) полоса  $B_{xy}$ .

Анализ распределения электронной плотности по атомам макроцикла для различных молекулярных орбиталей показывает, что только  $b_2$  орбиталь характеризуется узловой точкой на пиррольных атомах азота (см. рис. 3.1). Очевидно, что она будет единственной орбиталью, которая не вовлечена во взаимодействие с катионом металла при формировании металлокомплекса. Электростатическое отталкивание электронов координируемого катиона металла и электронов  $b_1$ ,  $c_1$  и  $c_2$  молекулярных орбиталей приведет к увеличению их энергии по сравнению с соответствующими значениями для свободного основания (рис. 3.3, *a, б*), при этом  $b_1$  орбиталь дестабилизируется сильнее, чем  $c_1$  и  $c_2$  орбитали из-за того, что она обладает ненулевым значением на четырех атомах азота, в то время как  $c_1$  и  $c_2$  орбитали – на двух. При снятии вырождения относительные вклады различных одноэлектронных конфигураций в формирование электронного перехода металлокомплекса уже не равны: возрастает вклад той одноэлектронной конфигурации, которая обладает меньшей энергией, в данном случае это  $b_1 \rightarrow c_1$ . Следует отметить, что величина сдвига молекулярных орбиталей, а следовательно, и спектральных сдвигов длинноволнового электронного перехода комплексов определенного порфирина с различными катионами металлов определяется величиной электроотрицательности координированного металла: чем больше электроотрицательность, тем больше дестабилизация молекулярных орбиталей [157]. Величина спектрального сдвига максимума полосы длинноволнового электронного перехода может достигать  $2400 \text{ см}^{-1}$  [158].

В случае образования моно- и дважды протонированных форм происходит взаимное притяжение протона(ов) и электронов  $b_1$ ,  $c_1$  и  $c_2$  молекулярных орбиталей; происходит сильная стабилизация  $b_1$  и слабая стабилизация  $c_1$  и  $c_2$  молекулярных орбиталей. В результате снимается вырождение ВЗМО и изменяется конфигурационный состав электронного перехода: возрастает вклад одноэлектронной конфигурации  $b_2 \rightarrow c_2$  (рис. 3.3, *в*). Изменение конфигурационного состава переходов при снятии орбитального вы-

рождения и доминирование вклада одной из одноэлектронных конфигураций приводит к тому, что изменяется другая характеристика электронных спектров поглощения – растет величина коэффициента экстинкции полос поглощения.

Значительный рост коэффициента экстинкции длинноволнового электронного перехода наблюдается также для гидрированных производных – хлорина и бактериохлорина. Гидрирование  $C_b-C_b$  одного либо двух пиррольных колец существенно изменяет распределение электронной плотности  $b_2$  и  $c_1$  молекулярных орбиталей, энергия которых из-за «уменьшения» размеров  $\pi$ -электронной системы возрастает (рис. 3.3,  $z, d$ ). Конфигурационное взаимодействие в гидропорфиринах еще более слабое – в формировании перехода доминирует вклад одноэлектронной конфигурации  $b_2 \rightarrow c_2$ , что приводит к сравнимым значениям коэффициента экстинкции  $Q$  и  $V$  полос в электронных спектрах поглощения.

Изменение энергии молекулярных орбиталей происходит также при замещении протонов в положениях макроцикла, в которых данная молекулярная орбиталь имеет пучность. Поэтому присоединение заместителей в  $C_m$  положения влияет на энергию  $b_1, c_1$  и  $c_2$  молекулярных орбиталей (рис. 3.3,  $e$ ), а замещение в  $C_b$  положениях влияет на энергию  $b_1, c_1$  и  $c_2$  молекулярных орбиталей. Изменение электронной плотности на атомах азота пиррольных колец в результате присоединения заместителей в  $C_m$  положения обуславливает изменения основных и кислотных свойств тетрапиррольного макроцикла [52]. Направление и величина сдвига молекулярных орбиталей при периферическом замещении могут быть систематизированы путем сопоставления с величинами констант Гаммета заместителей [52, 159], причем эффекты, вызванные введением заместителей в однотипные положения макроцикла, следует считать аддитивными [159, 160]. Необходимо отметить, что изменения тех или иных свойств замещенных тетрапиррольных молекул объясняются либо индуктивными эффектами, либо резонансными эффектами заместителей, либо совокупным действием электронных эффектов двух типов. Например, спектральные сдвиги и взаимодействия с молекулами растворителя в сольватной оболочке молекулы обусловлены главным образом резонансными эффектами [52, 159], эффективность дезактивации возбужденных состояний с участием переноса заряда отражает доминирующую роль индуктивных эффектов [161], а кислотно-основные свойства макроцикла наилучшим образом описываются взвешенной функцией резонансной и индуктивной констант Гаммета со сравнимыми по величине весовыми коэффициентами [49–52, 56, 160].

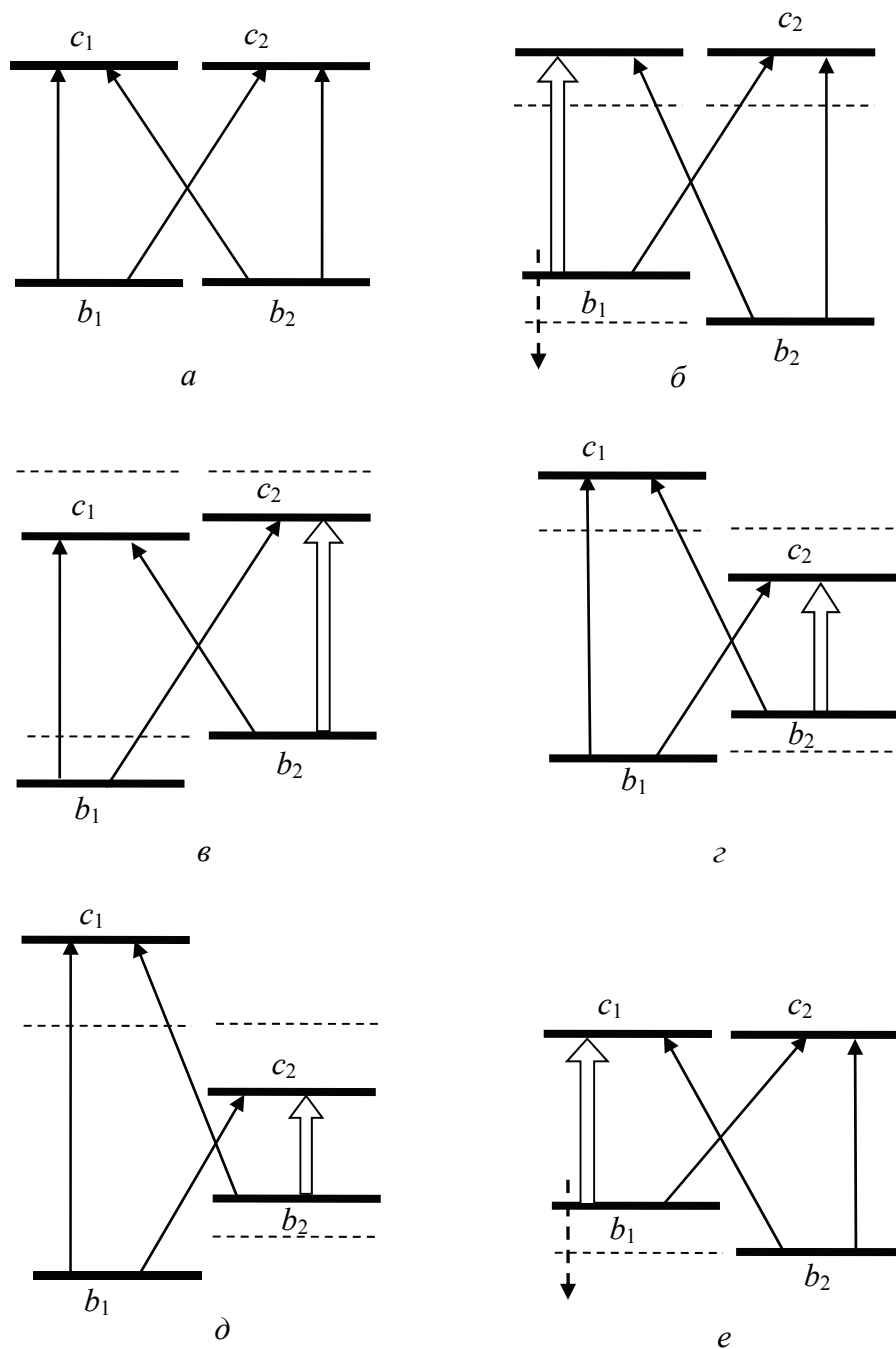


Рис. 3.3. Схема молекулярных орбиталей:

$a$  – порфин;  $b$  – металлокомплекс порфина;  $в$  – дважды протонированная форма порфина;  $г$  – хлорин;  $д$  – бактериохлорин;  $е$  – мезо-замещенный порфирин.

Пунктирными линиями показано положение МО порфина.

Широкая стрелка обозначает доминирующую одноэлектронную конфигурацию.

Пунктирная стрелка указывает сдвиг орбитали:

$b$  – с ростом электроотрицательности иона металла;

$е$  – с увеличением электрооакцепторной способности мезо-заместителя



В отличие от переходов между синглетными состояниями, структура которых формируется в результате конфигурационного взаимодействия, в рамках четырехорбитальной модели переходы в нижнее возбужденное триплетное состояние для молекул с симметрией  $D_{4h}$  представляют собой либо  $a_{2u} \rightarrow e_g$ , либо  $a_{1u} \rightarrow e_g$  переходы, в зависимости от того, энергия которого из них будет меньшей. Несмотря на то, что такая интерпретация вытекает из ограниченности набора орбиталей в модели Гоутермана, она с успехом использовалась для анализа многочисленных экспериментальных данных [156]. Вместе с тем отклонение структуры молекулы от симметрии  $D_{4h}$  для молекул с асимметричным замещением либо с выраженными неплоскостными искажениями макроцикла приводит к заметному смешиванию одноэлектронных конфигураций и в триплетном состоянии [162].

Таким образом, четырехорбитальная модель Гоутермана способна объяснить число, мультиплетность, а также относительную интенсивность  $Q$  и  $B$  полос, характер спектральных изменений при введении заместителей в различные положения макроцикла, при аксиальном лигандировании хелатированного иона металла, а также протонировании (депротонировании) атомов азота пиррольных (пиррольных) колец макроцикла. Адекватное в целом описание электронной структуры тетрапиррольных соединений с помощью четырехорбитальной модели Гоутермана подтверждается современными результатами квантовохимических расчетов.

Квантовохимические расчеты электронных спектров поглощения и других спектроскопических характеристик тетрапиррольных соединений различной структуры публиковались неоднократно [163–165 и ссылки в них]. Удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических спектров поглощения достигалось в тех случаях, когда для расчетов использовалась молекулярная геометрия, определенная методами рентгеноструктурного анализа [166, 167]. Однако, если оптимизация молекулярной геометрии проводилась полуэмпирическими методами либо методами *ab initio*, расчет давал правильные тенденции спектральных сдвигов для семейств тетрапиррольных соединений с последовательно модифицированной молекулярной структурой, но положение максимумов полос в спектрах систематически завышалось / занижалось. Молекулярная конформация, рассчитанная таким образом, характеризуется низкой симметрией (не выше  $C_{2v}$ ) из-за

альтернирования длин одиночных и двойных связей в макроцикле и формирования «резонансной» структуры [168]. Данный результат обусловлен отсутствием учета электронной корреляции в применяемых методах. Впервые способы учета электронной корреляции были предложены на основе теории возмущений второго порядка Меллера – Плессета (MP2) и метода функционала плотности (DFT) в 1993 г. [168]. Оптимизация молекулярной геометрии порфиринов с использованием методов, учитывающих электронную корреляцию, приводит к реалистичным структурам симметрии  $D_{2h}$  [169–171]. Использование оптимизированных таким образом молекулярных структур для расчета электронных спектров поглощения методами INDO/S и ZINDO/S позволяет получить очень хорошее соответствие между теоретическим и экспериментальным спектрами [172].

В одной из недавних работ по изучению непланарных тетрапиррольных соединений отмечено [15], что для расчетов электронных спектров поглощения наилучший результат получается при оптимизации геометрии методом функционала плотности B3LYP/6-31g\* с последующим расчетом спектра с использованием метода ZINDO/S. Данный подход не является единственным, обеспечивающим хорошее соответствие экспериментального и теоретического спектров поглощения. В принципе, использование квантово-химических методов с учетом электронной корреляции может обеспечить высокую точность, поэтому выбор метода должен определяться в каждом конкретном случае путем анализа соотношения вычислительных затрат и требуемой точности расчета.

## **КОНФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОЦИКЛА. НЕПЛОСКИЕ КОНФОРМЕРЫ**

Конфигурация атомных ядер, отвечающая минимуму электронной энергии молекулы, является равновесной. Наличие для данной молекулы одного или нескольких близких по энергии минимумов предоставляет возможность стабилизации равновесных конфигураций различных конформеров. Несмотря на ароматический характер тетрапиррольного макроцикла, благодаря которому предпочтительна стабилизация его планарности, структура макроцикла не является жесткой, что создает предпосылки для стабилизации неплоских конформеров [14]. Деформации планарной структуры приводят к изменению  $\pi$ -орбитального перекрывания в макроцикле, которое, как было отмечено выше, оказывается достаточным для сохранения ароматического характера макроцикла.

Существование неплоских конформеров тетрапиррольных соединений было обнаружено в 60-х г. XX в. методами рентгеноструктурного анализа для металлокомплексов порфиринов, когда ионный радиус координируемого катиона металла не соответствует размерам макроциклического ядра [173]. Для дважды протонированных форм порфиринов стерические взаимодействия четырех протонов в ядре макроцикла препятствуют их размещению в плоскости макроцикла [30]. Взаимное отталкивание четырех протонов в ядре порфиринового макроцикла приводит к тому, что пиррольные кольца, оставаясь практически плоскими, как правило «выворачиваются» из средней плоскости макроцикла так, что два противоположных атома азота оказываются лежащими по одну сторону от средней плоскости макроцикла, а два – по другую [30, 31], хотя отмечено, что пары соседних пиррольных колец также могут «выворачиваться» в одну сторону [174, 175]. Вместе с тем стабилизация нескольких конформеров была показана для молекул, в которых нет стерических взаимодействий, таких как

5,10,15,20-тетрафенилпорфирин [176–179]. Причиной, вызывающей стабилизацию того или другого конформера, является различный тип кристаллической решетки в кристалле.

Стабилизация неплоских конформеров рифленого типа была обнаружена для свободных оснований и металлокомплексов ряда синтетических и природных порфиринов, а неплоские конформеры седлообразного типа оказались характерными для дважды протонированной формы [14, 180]. Было предложено, что в отсутствие внутри- и межмолекулярных возмущающих факторов тетрапиррольный макроцикл стремится к формированию плоского конформера, однако энергетический барьер для перехода к неплоскому конформеру очень мал, поэтому неплоские конформеры могут относительно легко стабилизироваться под влиянием кристаллической упаковки [181].

Необходимо отметить, что важность роли молекулярной конформации в определении физико-химических характеристик тетрапиррольных молекул первыми оценили ученые, изучающие механизмы функционирования белковых систем, содержащих в качестве активных центров тетрапиррольные хромофоры. Так, результаты рентгеноструктурного анализа пространственной структуры дыхательных белков крови, гемоглобина и миоглобина, которые содержат в качестве активного центра  $Fe^{2+}$ -протопорфирин IX (гем), выполненного М. Перуцем и Д. Кендрю (Нобелевская премия по химии в 1962 г.), показал, что функционирование данных белков сопряжено с существованием двух конформеров активного центра [182–184]. В оксигенированной форме к гему присоединены два аксиальных лиганда – он находится в шестикоординированном состоянии: молекула кислорода с дистальной стороны и имидазольная группа гистидина с проксимальной, через которую гем связан с полипептидной цепью белка. В дезоксигенированной форме гем находится в пятикоординированном состоянии. В оксигенированной форме макроцикл гема имеет планарное строение, а диссоциация молекулы кислорода с образованием дезоксигенированной формы приводит к формированию куполообразной структуры гема. Конформационный переход между плоским и куполообразным конформерами гема является триггером, запускающим цепь структурных перестроек белковой части молекулы после диссоциации (при связывании) молекулы кислорода, и выступает ключевым элементом модели Моно – Уаймена – Шанже кооперативного связывания

молекулярного кислорода гемоглобином [185], которая описывает величину сродства гемоглобина к кислороду в зависимости от степени насыщения гемоглобина кислородом. Взаимосвязь биологических функций белков, содержащих тетрапиррольные активные центры, и их молекулярной конформации активно исследуется в последние три десятилетия. Современное состояние данной проблемы освещено в обстоятельных оригинальных работах и недавних аналитических обзорах М. Сенге [15 и ссылки в ней].

Описание конформации молекулы порфирина требует определения набора структурных параметров, которые позволяют охарактеризовать как тип и величину неплоских искажений макроцикла в целом, так и локальные изменения длин связей и углов между ними, которые свойственны данному конформеру. Тип искажения планарного строения идентифицируется по положению каждого из скелетных атомов макроцикла по отношению к его средней плоскости: под плоскостью, в плоскости, над плоскостью. Основные типы неплоских искажений порфиринового макроцикла показаны на рис. 4.1.

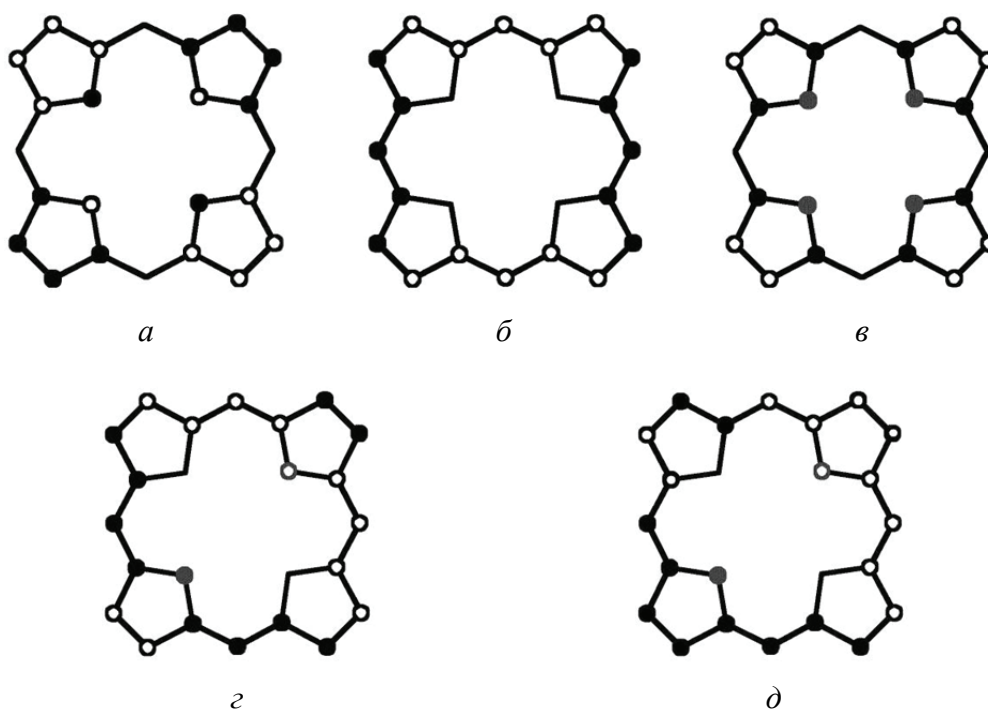


Рис. 4.1. Основные типы неплоских искажений тетрапиррольного макроцикла:  
*a* – седлообразный; *б* – рифленый;  
*в* – куполообразный; *г* – волнообразный; *д* – пропеллерообразный.  
 Отклонение атомов над и под средней плоскостью макроцикла показано, соответственно, черными и белыми кругами

Средняя плоскость макроцикла – это плоскость с минимальным среднеквадратичным отклонением скелетных атомов протомолекулы. Для собственно порфиринов такой молекулой является порфин. Поскольку макроцикл молекулы порфина плоский, то средняя плоскость, проходящая либо через все скелетные атомы, либо через все  $C_m$  атомы, либо через четыре атома азота пиррольных колец будет одной и той же. Однако уже для корролов, например, задача выбора средней плоскости макроцикла является нетривиальной. Незамещенная протомолекула асимметрична и обладает выраженной неплоской конформацией. Очевидно, что не все атомы эквивалентны по их значению для определения средней плоскости. Кроме этого, равновесная молекулярная структура должна оставаться неизменной при быстрой NH-таутомеризации, чтобы анализ геометрических параметров двух NH таутомеров выполнялся в одном и том же базисе. Таким образом, для корролов была предложена в качестве средней плоскости макроцикла плоскость 7C, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов  $C_1, C_4, C_5, C_6, C_9, C_{16}$ , и  $C_{19}$  (нумерация, согласно номенклатуре IUPAC) [94].

Для количественной характеристики величины неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла порфирина, содержащего 24 скелетных атома, введена величина  $\Delta 24$ :

$$\Delta 24 = \sqrt{\frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} \Delta z_i^2},$$

где  $\Delta z_i$  – отклонение  $i$ -того атома макроцикла от средней плоскости. Для порфиринов величина  $\Delta 24$  варьируется от 0 у свободного основания порфина до 0,69 Å у дважды протонированной формы 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [174]. В случае сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 скелетных атома, рассчитывается аналогичная величина  $\Delta 23$ , отличающаяся только тем, что суммирование и усреднение проводится по другому количеству атомов. Для свободных оснований корролов наибольшая величина  $\Delta 23 = 0,503$  Å известна для 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-трифенилкоррола [186]. Эта величина очень близка к значению  $\Delta 24 = 0,54$  Å, доложенному для свободного основания 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [115]. Можно предполагать, что конформационная подвижность макроциклов коррола и порфирина близка.

Одним из ключевых параметров, определяющих неплоскую конформацию макроцикла, является наклон пиррольных колец по отношению к средней плоскости макроцикла, величина которого определяется углом  $\varphi$  (рис. 4.2). Для  $C_m$ -замещенных арильными фрагментами макроциклов важной характеристикой является двугранный угол  $\theta$  между средней плоскостью макроцикла и плоскостью заместителя. В металлокомплексах порфиринов с аксиальными лигандами положение аксиального лиганда задается наклоном  $\varphi_L$  оси молекулы (например,  $O_2$  или  $CO$ ) либо плоскости ароматического лиганда (например, пиридина) относительно оси, перпендикулярной средней плоскости макроцикла, и направлением оси молекулы либо плоскости ароматического лиганда относительно направления N–N (соответственно, углы  $\varphi_L$  и  $\psi$ ). Разная геометрия связывания лиганда иллюстрируется на примере связывания гемом молекул  $CO$  и  $O_2$ : в первом случае ось молекулы  $CO$  располагается практически на оси симметрии макроцикла ( $\varphi_L = 1^\circ$ ), а в последнем случае угол  $\varphi_L$  составляет  $65^\circ$ . Различие в геометрии аксиального лигандирования является одним из факторов, определяющих прочность связи  $Fe-L$  в гембелках. Отметим, что при определенных типах искажений вышеназванные параметры могут изменяться согласованно.

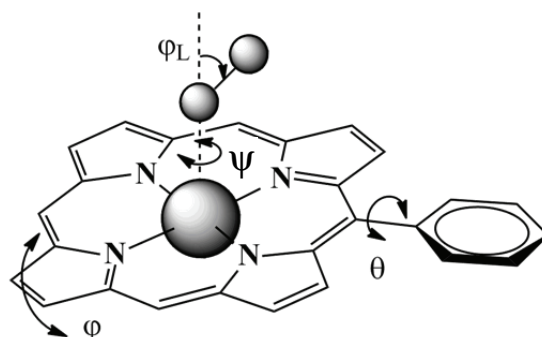


Рис. 4.2. Схематическое изображение геометрических параметров, используемых для характеристики молекулярной конформации порфирина. В качестве аксиального лиганда показана двухатомная молекула

Нарушение плоскостности строения молекулы порфирина приводит также к изменениям в размерах и форме ядра макроцикла. Для описания состояния макроциклического ядра используются параметр размера  $\otimes$ , определяемый как среднее расстояние между атомами азота пиррольных колец и геометрическим центром молекулы,

и параметр вытянутости ядра  $\Xi$ , который равен среднему значению разницы в расстояниях между атомом азота данного пиррольного кольца и атомами азота соседних с ним пиррольных колец.

Чаще всего молекулярная конформация макроцикла иллюстрируется с помощью диаграммы отклонений скелетных атомов от средней плоскости макроцикла (рис. 4.3), предложенной Эшенмозером [187]. На диаграмме откладывается отклонение  $i$ -го атома макроцикла от средней плоскости при «обходе» по макроциклу, начиная с атома  $C_1$ .

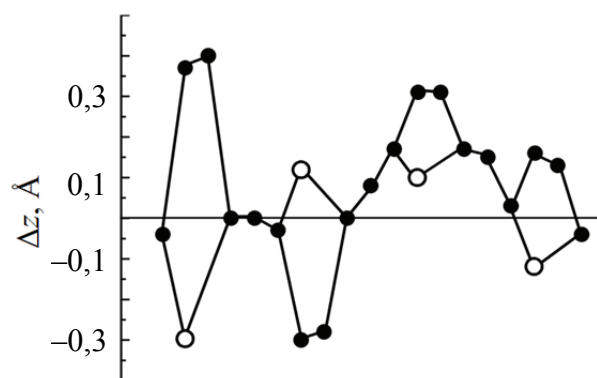


Рис. 4.3. Диаграмма отклонений скелетных атомов макроцикла длинноволнового NH-таутомера 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитилкоррола от средней плоскости  $7C$ .

Белые кружки обозначают атомы азота пиррольных колец

В изучении закономерностей формирования неплоских конформеров тетрапиррольных молекул большой прогресс достигнут с помощью метода структурного разложения по нормальным координатам [16, 17, 166]. Достоинство данного подхода, описывающего неплоские конформеры молекул на языке смещения нормальных координат составляющих ее атомов, заключается в том, что энергия деформации макроцикла тетрапиррольной молекулы имеет наиболее простой вид. Энергетически выгодными деформированными конформерами, и, следовательно, конформерами с наибольшими амплитудами смещения атомов оказываются те из них, для которых атомы тетрапиррольного макроцикла испытывают смещения по низкочастотным нормальным колебательным модам. Данные неплоские конформеры представляют собой структуры, образованные в результате симметричных нормальных деформационных колебаний тетрапиррольного макроцикла. Су-



существует несколько типов данных неплоских искажений макроцикла, называемых также нормальными деформациями макроцикла [16]: седлообразный (симметрия  $B_{2u}$ , частота  $65 \text{ см}^{-1}$ ), рифленый (симметрия  $B_{1u}$ , частота  $88 \text{ см}^{-1}$ ), куполообразный (симметрия  $A_{2u}$ , частота  $135 \text{ см}^{-1}$ ), волнообразный (двукратно вырожденный, симметрия  $E_{gx}, E_{gy}$ , частота  $176 \text{ см}^{-1}$ ) и пропеллерообразный (симметрия  $A_{1u}$ , частота  $335 \text{ см}^{-1}$ ).

Наблюдающиеся в ряде случаев более сложные неплоские асимметричные деформации тетрапиррольного макроцикла могут быть представлены как линейная комбинация основных типов неплоских искажений [16]. Формирование неплоских конформеров, соответствующих более высокочастотным нормальным деформациям, считается маловероятным, поскольку требует существенно больших затрат энергии на деформацию макроцикла, чем в случае низкочастотных нормальных деформаций [16, 166].

Неплоские конформеры стабилизируются за счет эффектов кристаллической упаковки [181], межмолекулярных контактов с боковыми ветвями полипептидных цепей в белках [14, 15], а также могут быть получены путем ряда химических модификаций тетрапиррольной молекулы. Последние принято разделять на девять групп [110], из которых наиболее значимыми являются четыре. Первая группа способов заключается во введении объемных периферических заместителей в некоторые либо во все положения тетрапиррольного макроцикла [110, 188–193]. В русскоязычной литературе молекулы, в которых одновременно замещаются  $C_b$  и  $C_m$  положения (но не обязательно все), принято называть полизамещенными. Объемные заместители создают стерические препятствия для стабилизации планарного строения макроцикла. Для достаточно объемных заместителей существенные отклонения от планарного строения наблюдаются уже для замещения двух соседних положений в макроцикле, и при увеличении числа заместителей амплитуда смещения атомов увеличивается. При замещении большого числа позиций существенные деформации могут наблюдаться даже для относительно небольших по объему заместителей. Как правило, такой способ приводит к формированию неплоских конформеров седлообразного или рифленого типов (рис. 4.1, а, б).

Вторая группа способов представляет собой хелатирование свободных оснований тетрапиррольных макроциклов ионами металлов с ионным радиусом, не совпадающим по размеру с полостью

координационного центра макроцикла [14, 194–198]. Как правило, если оптимальная величина длины связи M–N для данного металла отличается от радиуса полости координационного центра планарного макроцикла (для порфиринов ~ 0,201 нм), то макроцикл претерпевает деформацию с тем, чтобы адаптироваться к размеру иона металла. Для металлов с малым ионным радиусом стабилизируются неплоские конформеры рифленого или седлообразного типов (рис. 4.1, *a*, *б*), а при хелатировании металлов с большим ионным радиусом формируется неплоский конформер куполообразного типа (рис. 4.1, *в*). Отмечается, что амплитуды смещения нормальных координат атомов для куполообразного конформера обычно невелики, а для рифленого или седлообразного конформеров могут быть значительными [15].

Третий способ формирования неплоских конформеров заключается в присоединении аксиального лиганда к хелатированному иону металла в металлокомплексах тетрапиррольных соединений [194, 195, 199, 200]. Аксиальное лигандирование приводит к стабилизации конформеров куполообразного типа (рис. 4.1, *в*). Присоединение второго аксиального лиганда может полностью компенсировать влияние первого, в результате чего тетрапиррольный макроцикл становится планарным, как это наблюдается для оксигенированной формы гемоглобина и миоглобина [182–184, 200], причем оба лиганда не обязательно должны быть одинаковыми.

Четвертый способ формирования неплоских конформеров представляет собой введение коротких связывающих мостиков между некоторыми атомами макроцикла (обычно формируют связи между  $S_b$  положениями противоположных пиррольных колец либо между противоположными  $S_m$  положениями), длина которых не позволяет стабилизировать планарную структуру макроцикла [14, 15, 110, 180]. Тип конформера зависит от расположения, длины и количества связывающих мостиков.

Пятый способ формирования неплоских конформеров заключается в восстановлении и последующем замещении протонов в  $S_b$  положениях пиррольных колец макроцикла. При этом происходит перегибридизация  $S_b$  атомов, сопровождающаяся конформационными изменениями в макроцикле в целом [91]. К данному способу примыкает шестой способ, отличающийся от предыдущего тем, что восстановление и замещение происходит в  $S_m$  положениях и одновременно приводит к изменению характера электронной

коммуникации в макроцикле. Разрыв контура сопряжения или снижение степени ароматичности молекулы являются дополнительными факторами, способствующими стабилизации неплоских конформеров.

Изменения структуры ядра тетрапиррольного макроцикла в результате N-замещения либо замещения атомов азота другими гетероатомами составляют сущность седьмого и восьмого способов формирования неплоских конформеров. Присоединенная вместо протона алкильная либо арильная группа не может разместиться в плоскости ядра макроцикла и индуцирует наклон замещенного пиррольного кольца относительно средней плоскости макроцикла. В результате формируется асимметричный макроцикл волнообразного типа [110]. Аналогичный эффект имеет и замещение атомов азота другими гетероатомами, имеющими, как правило, больший ван-дер-ваальсовый радиус.

Девятый способ – окисление макроцикла, приводящее к формированию катион-радикалов. Дефицит  $\pi$ -электронов изменяет взаимодействие электронов в сопряженном контуре и уменьшает стабилизацию плоского конформера и увеличивает молекулярную подвижность. В случае металлокомплексов изменяется характер взаимодействия между порфириновым лигандом и катионом металла.

Как отмечено выше, в случае объемных заместителей значительные искажения планарного строения могут наблюдаться при замещении только двух соседних положений в макроцикле. При этом структурные изменения в значительной степени локализованы в области макроцикла, в который эти заместители присоединены. Так, последовательное присоединение фенильных групп в мезо-положения октаалкилированных порфиринов приводит к увеличению размера домена со стерическим напряжением и, как следствие, к росту неплоскостных искажений, определяемых величиной  $\Delta 24$  [110, 201]. Для семейства 5,10,15,20-арилзамещенных порфиринов с последовательным замещением мезитильных групп на фенильные установлено, что *транс*- и *цис*-изомеры димезитилдифенилзамещенных производных существенно различаются по своим характеристикам при образовании моно- и дважды протонированных форм [201]. Показано, что присоединение каждой стерически незатрудненной фенильной группы приводит к повышению подвижности макроцикла, что способствует некоторому увеличению угла наклона  $\phi$  примыкающего пиррола, а присоединение двух

фенильных групп к соседним *мезо*-положениям позволяет промежуточному пирролу принимать максимальный угол  $\varphi$  и скачкообразно увеличивает размер подвижной области макроцикла. Для метилированных производных свободного основания коррола с различной архитектурой периферического замещения обнаружено [202], что по величине параметра  $\Delta 23$  исследованные соединения могут быть разделены на четыре группы: а)  $\Delta 23 = 0,26-0,30 \text{ \AA}$ , у которых стерические взаимодействия локализованы на отдельных пиррольных кольцах; б)  $\Delta 23 = 0,30-0,33 \text{ \AA}$ , у которых формируются стерически напряженные домены из пары пиррольных колец; в)  $\Delta 23 = 0,37-0,38 \text{ \AA}$ , у которых стерически напряженный домен включает все три *мезо*-положения макроцикла; г)  $\Delta 23 = 0,41 \text{ \AA}$  – ундеказамещенный коррол, у которого формируется один стерически напряженный кольцевой домен.

Вероятность образования неплоских конформеров и амплитуда деформаций зависит от конформационной подвижности макроцикла. Конформационная подвижность определяется характером зависимости энергии макроцикла от нормальных атомных координат и представляет собой  $n$ -размерную поверхность. Большая либо меньшая степень конформационной подвижности в отношении деформации какого-либо структурного элемента макроцикла определяется величиной градиента энергии вдоль координаты, относящейся к данному структурному элементу [194]. Чем меньше градиент, тем выше конформационная подвижность. Величина конформационной подвижности зависит как от типа тетрапиррольного макроцикла, так и от природы и расположения периферических заместителей в макроцикле [110]. Так, рост степени насыщения макроцикла при переходе от порфиринов к дигидропорфиринам приводит к увеличению конформационной подвижности, которая проявляется в возрастании диапазона возможного изменения размера полости координационного центра макроцикла при хелатировании ионов металлов [194]. Напротив, стерические напряжения, вносимые присоединением объемных периферических заместителей, приводят к уменьшению конформационной подвижности макроцикла [14, 15].

Некоторые тетрапиррольные молекулы способны стабилизировать не один, а несколько неплоских конформеров (иногда только в возбужденном состоянии), причем данные конформеры наблюдаются не только в кристаллах (полиморфизм). В растворах

наличие нескольких конформеров, находящихся в динамическом равновесии между собой, подтверждено экспериментальными результатами, полученными с использованием методов спектроскопии ЯМР и резонансного комбинационного рассеяния [14, 15, 195, 203]. Эти факты указывают на то, что однозначное соотнесение структурных особенностей строения данной тетрапиррольной молекулы со стабилизацией неплоского конформера определенного типа возможно лишь в условиях слабых межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны, эти факты показывают, что в растворах тетрапиррольный макроцикл, вероятнее всего, не сохраняет в точности пространственную структуру, которая определена для кристаллических образцов данного соединения методами рентгеноструктурного анализа [14, 15, 181].

## **ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ. ГАЛОХРОМИЯ**

Тетрапиррольный макроцикл является гидрофобным. Гидрофильные свойства тетрапиррольная молекула может приобрести при введении в макроцикл гидрофильных периферических заместителей, в качестве которых используются ионизирующиеся группы различной природы. Наиболее часто для синтеза гидрофильных производных применяют присоединение карбоксильных, гидроксильных и сульфогрупп, а также кватернирование атомов азота в периферических заместителях. Принято разделять водорастворимые тетрапиррольные молекулы на три класса: катионные, анионные и амфифильные. Катионные и анионные молекулы содержат, как правило, более двух ионизирующихся групп на молекулу, амфифильные – две и менее, причем ионизированные (полярные) и неполярные группы у них сосредоточены в противоположных частях молекулы [8, 18, 24].

Природные тетрапиррольные соединения содержат, как правило, гидроксильные и карбоксильные группы. К ним относятся гематопорфирин-IX, протопорфирин-IX, дейтеропорфирин-IX, мезопорфирин-IX, копропорфирин-III, уропорфирин-III и некоторые др. Однако растворимость указанных соединений в водных растворах при физиологических значениях pH невелика, что лимитирует возможности их использования в биологических исследованиях. Это свойство обусловило необходимость синтеза новых соединений, которые имеют высокую растворимость в воде в широком интервале значений pH.

Большинство из известных и широко используемых в настоящее время в научных исследованиях, медицине и промышленных целях водорастворимых тетрапиррольных молекул представляют

собой производные 5,10,15,20-тетрафенил- и 5,10,15,20-тетрапиридилпорфиринов и хлоринов (рис. 5.1). В 1962 г. был опубликован синтез анионного производного  $H_2TФП$  **1** с сульфогруппами в *para*-положениях фенильных колец –  $H_2ТСФП$  **2** [58], которое до сих пор остается одним из наиболее популярных модельных водорастворимых соединений. В 1966 и 1983 гг. были получены анионные производные  $H_2TФП$  с карбоксильными ( $H_2ТКФП$  **3**) и гидроксильными группами ( $H_2ТГФП$  **5**) в *para*-положениях фенильных колец  $H_2TФП$  [204, 205], а в 1977 г. катионное производное с триметиламиногруппой **4** [206]. Растворимость в водных растворах в узком интервале рН обнаружил также  $H_2TПирП$ , благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме азота пиридиньных заместителей [207]. В 1970 г. путем кватернирования атомов азота в *para*-положении пиридиньных заместителей получено катионное производное  $H_2TПирП$  с высокой растворимостью в широком диапазоне рН –  $H_2ТМПирП$  **6** [32], а в 1976 г. его *meta*- и *ortho*-изомеры **7** и **8** [208]. В последующие годы был получен ряд новых водорастворимых производных, например метилхинолинилзамещенное **9**, при синтезе которых использованы вышеуказанные типы периферического замещения [23].

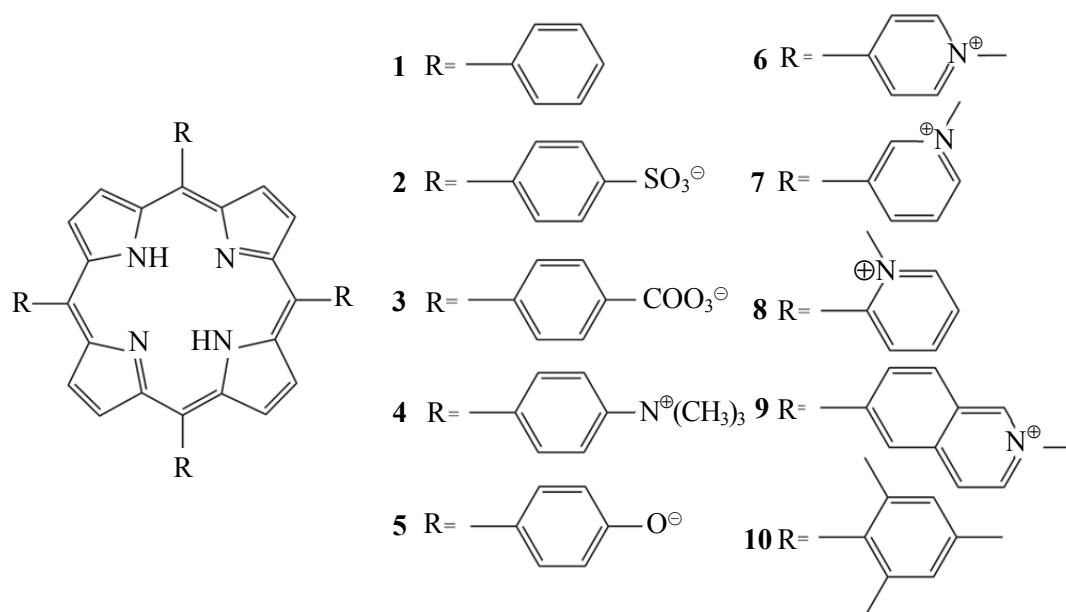


Рис. 5.1. Структура 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина  
1,5,10,15,20-тетраметилпорфирина **10**  
и водорастворимых 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов **2-9**.  
Противоионы ионизирующихся групп заместителей не показаны

Следует отметить, что, несмотря на существенное увеличение растворимости в водных растворах по сравнению с природными тетрапиррольными соединениями, растворимость данных синтетических производных в водных растворах тем не менее ограничена. Поэтому при увеличении концентрации тетрапиррольных молекул в растворе наблюдается агрегация, которая происходит посредством образования водородных связей, ван-дер-ваальсовых сил, гидрофобных,  $\pi$ - $\pi$  и  $\pi$ - $\sigma$  взаимодействий [209–233]. Как правило, при росте концентрации тетрапиррольных молекул вначале образуются димеры, а затем с дальнейшим увеличением концентрации происходит формирование агрегатов более высокого порядка [209, 221–224, 233]. Димеры тетрапиррольных соединений представляют собой смещенную стопу с расстоянием между плоскостями макроциклов 0,35–0,40 нм, причем в зависимости от характера периферических заместителей смещение может быть либо по оси, проходящей через атомы углерода в *мезо*-положениях макроцикла, либо по оси, проходящей через атомы азота пиррольных колец (рис. 5.2, *а*, *б*) [8, 227, 232].

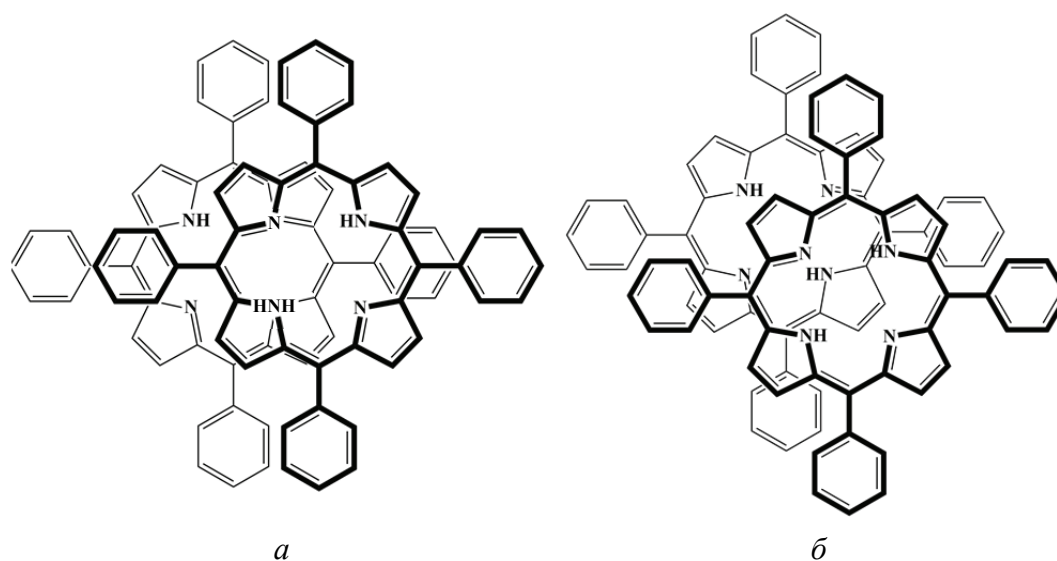


Рис. 5.2. Схематическое изображение структуры димеров водорастворимых 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с минимизированным электростатическим взаимодействием при несимметричной (*а*) и симметричной (*б*) архитектуре периферического арилзамещения. Ионизирующиеся группы арильных заместителей не показаны

При симметричном замещении предпочтителен второй вариант, поскольку в этом случае пиррольные кольца, обладающие



избыточной электронной плотностью, находятся над ядром макроцикла, в котором электронная плотность понижена. Кроме этого, отмечается, что при образовании димеров может происходить разворот макроциклов относительно друг друга на  $45^\circ$  с тем, чтобы минимизировать стерические препятствия для некопланарных макроциклу арильных заместителей (рис. 5.3) [227, 232].

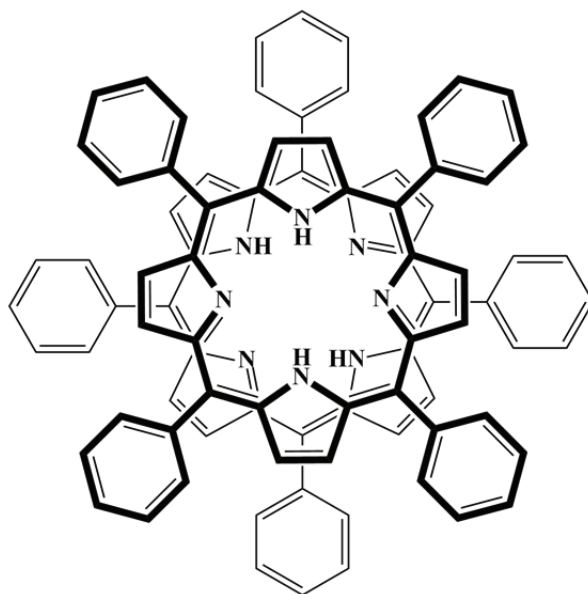


Рис. 5.3. Схематическое изображение структуры димеров водорастворимых 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с минимизированным стерическим взаимодействием арильных групп (ионизирующиеся группы арильных заместителей не показаны)

Равновесная константа образования димеров  $K_d$  варьируется в широких пределах от  $2 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  в зависимости от типа ионизирующихся групп порфирина, температуры, ионной силы раствора и добавок поверхностно-активных веществ [209–212, 214, 220–226, 228, 232, 233].

Описано формирование агрегатов водорастворимых порфиринов различной структуры: *J*-агрегатов (типа «голова-хвост») и *H*-агрегатов (типа «лицом к лицу») [220, 222–226, 228, 231, 233], причем для дважды протонированной формы анионных порфиринов отмечается важная роль их цвиттерионного характера: отрицательный заряд локализован на периферических заместителях, а положительный – в центре макроцикла [224, 226, 228]. Для дважды протонированной формы  $\text{H}_2\text{TСФП}$  показано, что при увеличении концентрации вначале происходит образование *J*-агрегатов,

которые, в свою очередь, образуют структуры *H*-агрегатов [224]. Отмечена определяющая роль молекулярной структуры порфирина при образовании *J*-агрегатов [222, 224–228]. Введение в *орто*-положения атомов фтора, хлора либо метильных групп препятствует сближению тетрапиррольных макроциклов на расстояния, достаточные для цвиттерионных взаимодействий, приводящих к образованию *J*-агрегатов ступенчатого типа [224], описанных для дважды протонированной формы  $H_2TSP$  и  $H_2TSPH$ .

Спектральные изменения, сопровождающие образование димеров и агрегатов водорастворимых порфиринов, а также их фотофизические характеристики доложены в ряде работ [209, 214–218, 221, 224, 226, 230]. Основными результатами формирования димеров и агрегатов порфиринов является сокращение времени жизни флуоресценции соответственно в 2,5–3 и 20–30 раз по сравнению с мономерными порфиринами. При этом отмечается, что излучательное время жизни флуоресценции *J*-агрегатов обратно пропорционально количеству мономеров в агрегате [232]. Образование димеров приводит к длинноволновому сдвигу всех полос поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Необходимо отметить, что  $Q_y(0,0)$  и  $Q_y(0,1)$  полосы испытывают больший сдвиг, по сравнению с  $Q_x(0,0)$  и  $Q_x(0,1)$  полосами, что приводит к спектральному перекрыванию  $Q_y(0,0)$  и  $Q_x(0,1)$  полос поглощения, в результате которого в видимой области наблюдаются три полосы поглощения, одна из которых формируется двумя электронными переходами (рис. 5.4).

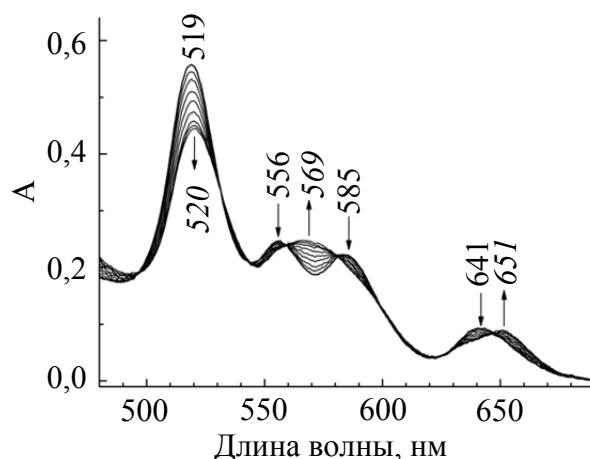


Рис. 5.4. Спектры поглощения порфирина **9** в видимой области спектра при изменении температуры от 5 (димерная форма) до 60°C (мономерная форма). Прямым шрифтом отмечены максимумы полос поглощения мономера, курсивом – димера

При образовании *J*- и *H*-агрегатов дважды протонированной формы  $H_2TSP$  появляются новые интенсивные полосы поглощения в области полосы Core с максимумами при 489 и 422 нм, соответственно. Полоса поглощения длинноволнового электронного перехода испытывает сильный батохромный сдвиг ( $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ ) у *J*-агрегатов и умеренный гипсохромный ( $\sim 350\text{ см}^{-1}$ ) у *H*-агрегатов [224]. Как было отмечено выше, растворимость в водных растворах обеспечивается ионизирующимися группами, находящимися в ионизированном (диссоциированном) состоянии. Переход этих групп в неионизированное (недиссоциированное) состояние при взаимодействии с противоположно заряженными ионами приводит к существенному падению растворимости. Поэтому добавление к водным растворам тетрапиррольных соединений солей органических либо неорганических кислот (оснований) сопровождается формированием димеров (при концентрациях солей  $10^{-3} - 1\text{ M}$ , в зависимости от их природы) и последующей агрегацией [8, 209, 214]. Отмечено, что ионы щелочных металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ), являющиеся противоионами  $H_2TSP$ , принимают участие в формировании и стабилизации структуры *J*-агрегатов дважды протонированной формы этого соединения [224, 231, 233]. Уменьшение величины рН водных растворов ведет к протонированию гидроксильных и карбоксильных групп, в результате чего тетрапиррольные молекулы, содержащие эти заместители в недиссоциированной форме, практически теряют способность к растворимости в воде [8, 23, 209]. Для растворов водорастворимых соединений в органических растворителях, где растворимость обеспечивается при сольватации собственно тетрапиррольного макроцикла, переход между диссоциированной и недиссоциированной формами не приводит к явлениям агрегации. Поэтому небольшие добавки (несколько объемных %) органических растворителей (алифатические спирты, диметилсульфоксид и др.) к водному раствору используются для растворения данных соединений в случае, если ионизирующиеся группы находятся в недиссоциированном состоянии [209, 234].

Вместе с тем такие периферические группы, как оказалось, являются причиной существенных отличий ряда оптических характеристик данных соединений по сравнению с таковыми, измеренными для их гидрофобных аналогов [54, 55, 235, 236, 228, 230, 234, 237–240]. При переходе от водных растворов к растворам в органических растворителях происходят существенные сдвиги

полос в спектрах поглощения [235, 236, 241, 242]. Характер спектральных сдвигов одинаков для соединений, различающихся природой противоиона, типом ионизирующихся групп и знаком их электрического заряда, строением самого тетрапиррольного макроцикла.

Эволюция электронного спектра поглощения свободного основания  $H_2TCFP$  **1** при переходе от водного раствора к раствору в этаноле показана на рис. 5.5. Следует отметить, что данная картина отличается от картины спектральных изменений, которые наблюдаются при агрегации водорастворимых тетрапиррольных молекул. В последнем случае при переходе от мономера к димеру происходит длинноволновой сдвиг всех полос поглощения в видимой области спектра, причем в спектрах поглощения наблюдается ряд изобестических точек, указывающих на существование в растворе равновесия двух (мономерной и димерной) форм порфирина [209–224]. Трансформация электронных спектров поглощения  $H_2TCFP$  при переходе от водного раствора к раствору в этаноле не сопровождается формированием изобестических точек в спектрах поглощения (рис. 5.5).

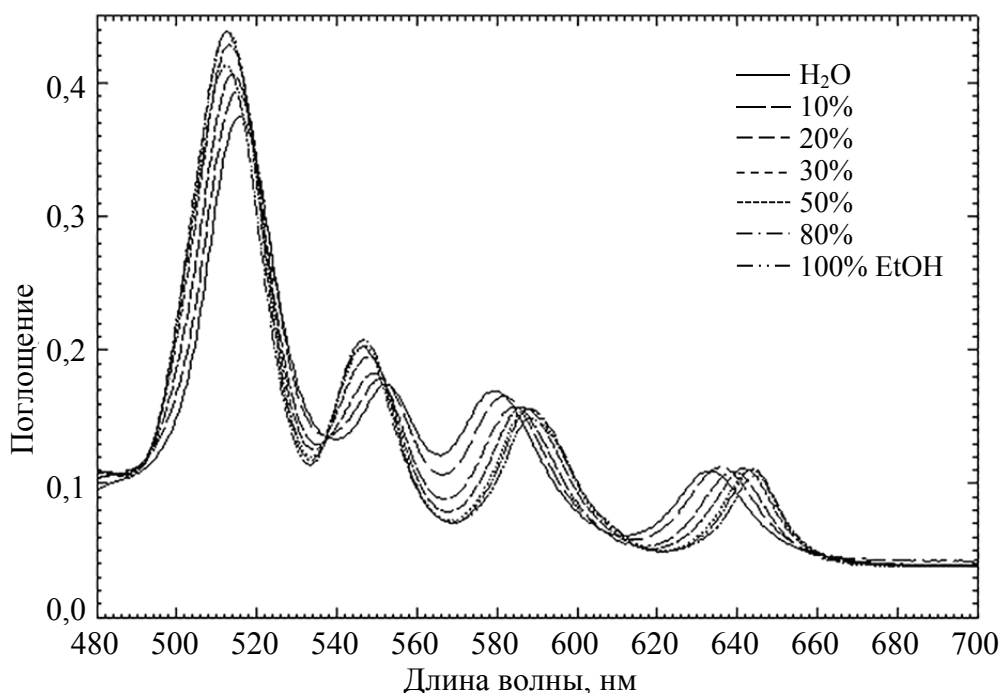


Рис. 5.5. Спектральные изменения в видимой области спектра поглощения свободного основания  $H_2TCFP$  **1** в бинарных растворах  $H_2O$  /  $EtOH$  при 293 К

Известно, что переход от воды к органическим растворителям приводит к существенному понижению полярности микроокружения молекул в растворе [243], поэтому длительное время наблюдаемые изменения в спектрах поглощения водорастворимых тетрапиррольных соединений при переходе от водных растворов к растворам в органических растворителях ошибочно относили к эффектам сольватохромии. Однако четко выраженный двухфазный характер зависимости указывает на невозможность отнесения наблюдаемых спектральных изменений к сольватохромным эффектам, поскольку в этом случае спектральные изменения должны быть пропорциональны изменению полярности раствора. Здесь же большие изменения наблюдаются в растворах с малой долей этанола и становятся пренебрежимо малыми в растворах, содержащих более 40–50 об. % этанола. Очевидно, что наблюдаемые спектральные изменения обусловлены наличием неких специфических взаимодействий в растворе. Наиболее вероятным специфическим взаимодействием является кулоновское взаимодействие ионизированных периферических заместителей с разноименно заряженными ионами в растворе, т. е. с собственными противоионами. В воде и некоторых других растворителях с высокой полярностью противоионы полностью диссоциируют. Считается, что в водных растворах ассоциация ионов наблюдается только при очень высоких концентрациях [244]. Напротив, ионизирующая способность органических растворителей существенно меньше таковой для воды, о чем свидетельствует величина стандартной молярной энергии Гиббса переноса ионов из воды в неводные растворители. Так, для ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  при переносе в этанол ее величина составляет 20,2 и 12,9 кДж/моль, соответственно [245]. Ионизирующая способность растворителя определяется не столько его диэлектрической проницаемостью, сколько способностью выполнять функции донора или акцептора электронной пары, хотя, как правило, у хорошо ионизирующего растворителя диэлектрическая проницаемость должна быть достаточно велика [246]. Это обусловлено тем, что только растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью способны снизить сильное электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными ионами до такой степени, чтобы ионные пары смогли диссоциировать на свободные сольватированные ионы. Таким образом, в органических растворителях равновесие между свободными и ассоциированными

ионами сдвигается в сторону ассоциации (формирования недиссоциированной формы молекулы) и будет зависеть от природы как растворителя, так и ионов, в том числе от величины заряда ионов, их размера, степени делокализации заряда и др. [246].

При добавлении органических растворителей к водному раствору тетрапиррольной молекулы в системе происходит постепенная эволюция от диссоциированной формы молекулы порфирина к молекуле со связанными противоионами, т. е. недиссоциированной форме. Для водно-этанольных растворов образование недиссоциированной формы наблюдается для смесей, содержащих 40–50 об. % этанола. При дальнейшем увеличении объемной доли этанола, сопровождающимся уменьшением полярности раствора, сила взаимодействия в ионных парах увеличивается.

Сила связи в ионной паре изменяется в зависимости от свойств раствора и состава сольватной оболочки ионных пар, т. е. происходит «подстройка» структуры недиссоциированной формы. Таким образом, на этапе перехода от диссоциированной к недиссоциированной форме наблюдаются существенные спектральные изменения, а на втором, когда недиссоциированная форма уже образована, спектральные изменения относительно невелики.

Предложенный механизм подтверждается экспериментальными результатами. Во-первых, это результаты исследования электронных спектров поглощения для различных солей одного и того же порфирина (рис. 5.6). В одном случае порфирин **6** представлял собой тетрахлорид  $[\text{H}_2\text{TMПирП}]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ , а в другом – тетраозилат  $[\text{H}_2\text{TMПирП}]^{4+} \cdot 4\text{Tos}^-$ . В водном растворе при диссоциации противоионов положение максимума  $Q_x(0,0)$  полосы поглощения в обоих случаях одинаково (рис. 5.6). Однако переход к недиссоциированной форме у двух исследованных соединений происходит с различной скоростью, при этом положение максимума  $Q_x(0,0)$  полосы поглощения у недиссоциированных форм слабо, но достоверно различается.

Во-вторых, отметим эксперименты по изучению температурной зависимости электронных спектров поглощения. Известно, что при увеличении температуры диэлектрическая проницаемость среды уменьшается, при этом вода испытывает наибольшие изменения величины диэлектрической проницаемости по сравнению с другими растворителями. При температуре 273 К величина  $\epsilon = 87,8$ , а при 373 К величина  $\epsilon$  составляет всего 55,6 [247, 248]. Были иссле-

дованы спектры поглощения ряда порфиринов при одинаковой диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в водном растворе и смеси вода – этанол. Показано, что при увеличении температуры водного раствора до 333 К ( $\epsilon \sim 66$ ) никаких изменений в электронных спектрах поглощения изученных порфиринов не наблюдается. Вместе с тем в смеси вода – этанол 72/78 об. %, которая позволяет обеспечить такую же величину  $\epsilon$ , наблюдается существенный bathochromный сдвиг  $Q_x(0,0)$  полосы, который, например, для молекулы  $H_2TSP$  составляет 6 нм. Ионизирующая способность воды при увеличении температуры остается достаточно высокой, чтобы обеспечить полную диссоциацию противоионов от периферических заместителей порфирина. В пользу этого говорит также увеличение сольватирующей способности воды при росте температуры: растворимость электролитов растет при повышении температуры [245]. В водном растворе при увеличении температуры от 293 до 373 К величина радиуса ассоциации  $r_{acc}$  для двух однозарядных ионов, рассчитанная по уравнению Бьеррума [249], увеличивается незначительно: от 0,354 до 0,406 нм, а в растворе этанола при 293 К радиус ассоциации  $r_{acc}$  составляет 1,15 нм. Данные оценки согласуются с утверждением, что сила связи в ионной паре плавно изменяется в зависимости от свойств растворителя и приводит к отсутствию изобеситических точек в электронных спектрах поглощения.

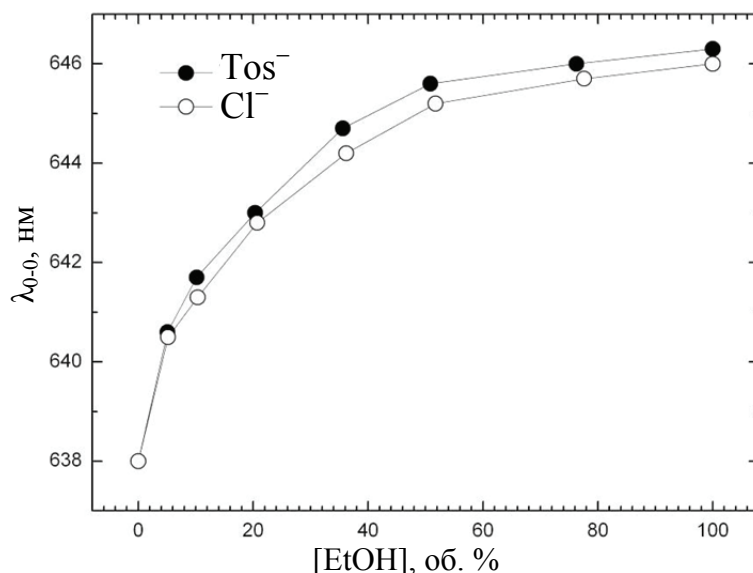


Рис. 5.6. Положение максимума  $Q_x(0,0)$  полосы поглощения двух солей  $H_2TSP$  в зависимости от объемной доли этанола в растворе

В-третьих, анализ сдвигов частот нормальных колебаний в спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР) водорастворимых порфиринов в бинарных растворах  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{EtOH}$  (таблица) показывает, что они наблюдаются главным образом для тех колебательных мод, которые либо полностью, либо преимущественно локализованы на периферических заместителях. Это логично, поскольку взаимодействия порфирина с противоионами локализованы именно на ионизированных периферических заместителях.

**Частоты нормальных колебаний в спектрах РКР порфирина 6 в бинарных растворах  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{EtOH}$**

Отнесение [250]	Частота, $\text{cm}^{-1}$							
	$\text{H}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$ , об. %							
	100/0	95/5	90/10	80/20	65/35	50/50	25/75	0/100
$\delta(\text{C}_m\text{-пир})$	208,0	208,0	210,0	213,0	214,0	215,0	215,0	215,0
$\delta(\text{порф}) + \delta(\text{пир})$	399,5	400,7	400,7	401,4	401,6	402,1	402,3	403,4
$\text{пир } \nu(\text{C-C}) + \nu(\text{N}^+\text{-CH}_3)$	793,2	793,0	793,0	792,8	792,6	792,0	792,0	792,0
$\delta(\text{порф}) + \delta(\text{пир})$	969,5	969,4	969,3	968,7	968,3	968,2	968,0	967,6
$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)$	1004,2	1004,2	1004,1	1003,7	1003,4	1003,1	1003,0	1002,3
$\delta(\text{пир}) + \nu(\text{N}^+\text{-CH}_3)$	1190,8	1190,8	1190,7	1190,6	1190,0	1189,8	1189,5	1189,3
$\delta(\text{пир})$	1221,1	1221,1	1221,1	1220,8	1220,7	1220,7	1220,4	1219,9
$\nu(\text{C}_m\text{-пир})$	1253,5	1253,5	1253,3	1253,0	1252,7	1252,5	1252,7	1252,5
$\delta(\text{пир})$	1302,0	1301,0	1300,0	1299,5	1298,4	1297,6	1297,6	1297,6
$\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$	1366,2	1366,2	1366,2	1364,7	1364,0	1363,0	1359,8	1359,5
$\delta(\text{пир})$	1645,5	1645,5	1645,3	1645,0	1645,0	1644,0	1643,0	1643,0

Характер измерения величины сдвигов частот при переходе от водного раствора к раствору в этаноле совпадает с характером зависимости для сдвигов полос в электронных спектрах поглощения [235]. В зависимости выделяются два участка: для первого характерно быстрое изменение частоты колебания при росте объемной доли этанола в растворе, в то время как для второго для растворов с долей этанола больше 40–50 об. % частоты колебаний остаются практически без изменений. При этом влияние изменения



состояния ионизации метилпиридинных заместителей на колебательные моды в спектре РКР проявляется по-разному. Для одних линий наблюдается увеличение частоты при переходе от диссоциированной  $[\text{H}_2\text{TMПирП}]^{4+}$  к недиссоциированной  $[\text{H}_2\text{TMПирП}]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$  форме, а для других – напротив, частота колебания уменьшается. Так, например, низкочастотная мода  $\delta(\text{C}_m - \text{пир})$  с частотой  $208 \text{ см}^{-1}$  в водном растворе, представляющая собой деформационное колебание пиридинного заместителя (как целого) относительно макроцикла, при переходе к этанолу сдвигается в высокочастотную область спектра на  $7 \text{ см}^{-1}$ . Высокочастотный сдвиг связан, по-видимому, с тем, что взаимодействие с противоионом приводит к повороту колебательных векторов атомов пиридинного фрагмента таким образом, что деформационное колебание приобретает плоскую составляющую вдоль направления  $\text{C}_m - \text{Cl}^-$ . Для моды  $\delta(\text{пир})$  с частотой в водном растворе  $1302 \text{ см}^{-1}$  формирование недиссоциированной формы приводит к понижению частоты колебания на  $4,5 \text{ см}^{-1}$ . В данном случае в результате кулоновского взаимодействия с противоионами, по-видимому, изменяется форма колебания, что и приводит к понижению частоты.

Изменение частот нормальных мод может быть обусловлено изменением формы колебаний за счет перераспределения вкладов связей и углов в распределение потенциальной энергии (РПЭ). Это может происходить двумя способами. Во-первых, в результате изменения длин связей и углов (прежде всего на заместителях) изменяются их силовые постоянные, что приводит к изменению частоты нормального колебания. Во-вторых, противоионы непосредственно участвуют в формировании силового поля молекулы: появляются силовые постоянные, описывающие взаимодействие атомов порфирина с противоионами, приводящие к появлению в РПЭ колебаний дополнительных вкладов. Характер наблюдаемых сдвигов частот позволяет предположить, что определяющим механизмом является изменение формы колебаний в результате кулоновского взаимодействия с противоионами.

Таким образом, спектральные изменения для водорастворимых тетрапиррольных соединений, наблюдаемые при переходе от водных растворов к растворам в органических растворителях, обусловлены изменением состояния ионизации периферических заместителей [235, 236]. В молекулярной спектроскопии известно явление галохромии, которое представляет собой спектральные

сдвиги и изменение коэффициента экстинкции полос поглощения растворенного соединения в результате ионизации или молекулы в целом, или какого либо из ее фрагментов [243, 251, 252]. Очевидно, что описанное выше явление взаимодействия ионизированных групп периферических заместителей молекулы порфирина с собственными противоионами также представляет собой явление *галохромии*. Отметим, что поскольку в данном случае наблюдаются эффекты влияния не посторонних (добавленных в раствор) ионов, а собственных противоионов молекулы, то данное явление, как нам представляется, следует называть *собственной галохромией* водорастворимых тетрапиррольных соединений.

Особенностью рассматриваемого случая межмолекулярных взаимодействий водорастворимых тетрапиррольных соединений с ионами в растворах является то, что взаимодействие с ионами непосредственно не затрагивает  $\pi$ -систему тетрапиррольного макроцикла, электронные переходы в которой формируют наблюдаемые спектры. С целью установления механизма передачи сигнала о взаимодействии с ионами с периферии молекулы в  $\pi$ -систему проанализирован характер конфигурационного взаимодействия в молекулах порфиринов при переходе от водного раствора к раствору в этаноле.

Известно, что соотношение интенсивностей электронного перехода и его вибронного спутника  $A[Q(0,0)]/A[Q(0,1)]$  пропорционально квадрату разности энергий двух одноэлектронных конфигураций  $[{}^1E(a_{2u}, e_g) - {}^1E(a_{1u}, e_g)]^2$  и может служить мерой конфигурационного взаимодействия в молекуле порфирина [155]. Соотношение обычно используется в качестве индикатора энергетической ВЗМО  $a_{2u}$  и  $a_{1u}$  (обозначения орбиталей даны для точечной группы симметрии  $D_{4h}$ ). В случае квазивырожденных ВЗМО поглощение в полосе чисто электронного перехода очень мало, а при значительной расстройке орбиталей поглощение в полосе чисто электронного перехода может превышать поглощение в полосе его вибронного спутника. В случае молекул свободных оснований порфиринов это соотношение приобретает следующий вид:

$$(A[Q_x(0,0)] + A[Q_y(0,0)]) / (A[Q_x(0,1)] + A[Q_y(0,1)]).$$

Симметричное присоединение арильных заместителей в мезоположения порфиринового макроцикла повышает энергию  $a_{2u}$  орбитали, поэтому для порфиринов **2** и **6**  ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$ .

В водном растворе для молекулы Н<sub>2</sub>ТСФП **2** соотношение  $A[Q(0,0)]/A[Q(0,1)] \sim 0,43$ , а при переходе к недиссоциированной форме оно вырастает почти до 0,48, а для Н<sub>2</sub>ТМПирП **6** оно увеличивается от  $\sim 0,315$  до 0,345 [241, 242, 253]. Такое поведение соотношения  $A[Q(0,0)]/A[Q(0,1)]$  указывает на уменьшение конфигурационного взаимодействия с увеличением разницы в энергии синглетных  $^1(a_{2u}, e_g)$  и  $^1(a_{1u}, e_g)$  одноэлектронных конфигураций за счет увеличения энергии  $a_{2u}$  орбитали порфиринового макроцикла. Дестабилизация  $a_{2u}$  орбитали в *мезо*-арилзамещенных порфиринах происходит в результате донирования электронной плотности с периферических заместителей на атомы  $C_m$  тетрапиррольного макроцикла. Таким образом, можно заключить, что изменение электронодонорной / акцепторной способности периферических заместителей при образовании недиссоциированной формы (присоединение иона) является триггером, инициирующим спектральные изменения, лежащие в основе галохромии водорастворимых тетрапиррольных соединений.

## **ХАРАКТЕРИСТИКА КАНАЛОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОРФИРИНОВ. ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ НЕПЛОСКИХ КОНФОРМЕРОВ**

Соединения тетрапиррольного ряда, как и большинство других классов органических соединений, имеют четное число  $\pi$ -электронов, образующих основное синглетное электронное состояние  $S_0$ . Поэтому после поглощения фотона с энергией  $h\nu = hc/\lambda$ , как правило, заселяется одно из возбужденных синглетных состояний тетрапиррольной молекулы (рис. 6.1). Прямое заселение триплетных состояний в результате поглощения фотона в дипольном приближении запрещено спиновыми правилами отбора ( $\Delta S = 0$ ), поэтому нижнее триплетное  $T_1$  состояние заселяется в результате безызлучательного внутримолекулярного интеркомбинационного синглет-триплетного  $S_1 \rightarrow T_1$  перехода (либо  $S_1 \rightarrow T_i$  перехода при условии, что энергия триплетного  $T_i$  состояния меньше энергии  $S_1$  состояния). Однако имеются исключения из этого правила: эффект внутреннего тяжелого атома обуславливает усиление спин-орбитального взаимодействия и приводит к частичному снятию запрета  $S_0 \rightarrow T_i$  перехода в металлокомплексах порфиринов с ионами  $Pd^{2+}$  и  $Pt^{2+}$ , что позволяет зарегистрировать спектры  $S_0 \rightarrow T_i$  возбуждения флуоресценции и спектры  $S_0 \rightarrow T_i$  поглощения [254–258].

Высокая вероятность безызлучательных процессов колебательной релаксации ( $k_{\text{кол}} = 10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) и внутренней конверсии ( $k_{\text{стр}} = 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) приводит к эффективному заселению нижнего возбужденного синглетного электронного состояния  $S_1$ . Следует

отметить, что, несмотря на высокую вероятность безызлучательных процессов, в ряде случаев излучательная дезактивация более высоких синглетных электронных состояний может успешно конкурировать с безызлучательными процессами, в результате чего наблюдается флуоресценция в спектральной области 400–450 нм, получившая название синей флуоресценции (подробно это явление будет рассмотрено в гл. 14). Нижнее возбужденное синглетное  $S_1$  состояние может дезактивироваться путем безызлучательных процессов внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  либо интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии, или в результате испускания кванта  $S_1 \rightarrow S_0$  флуоресценции.

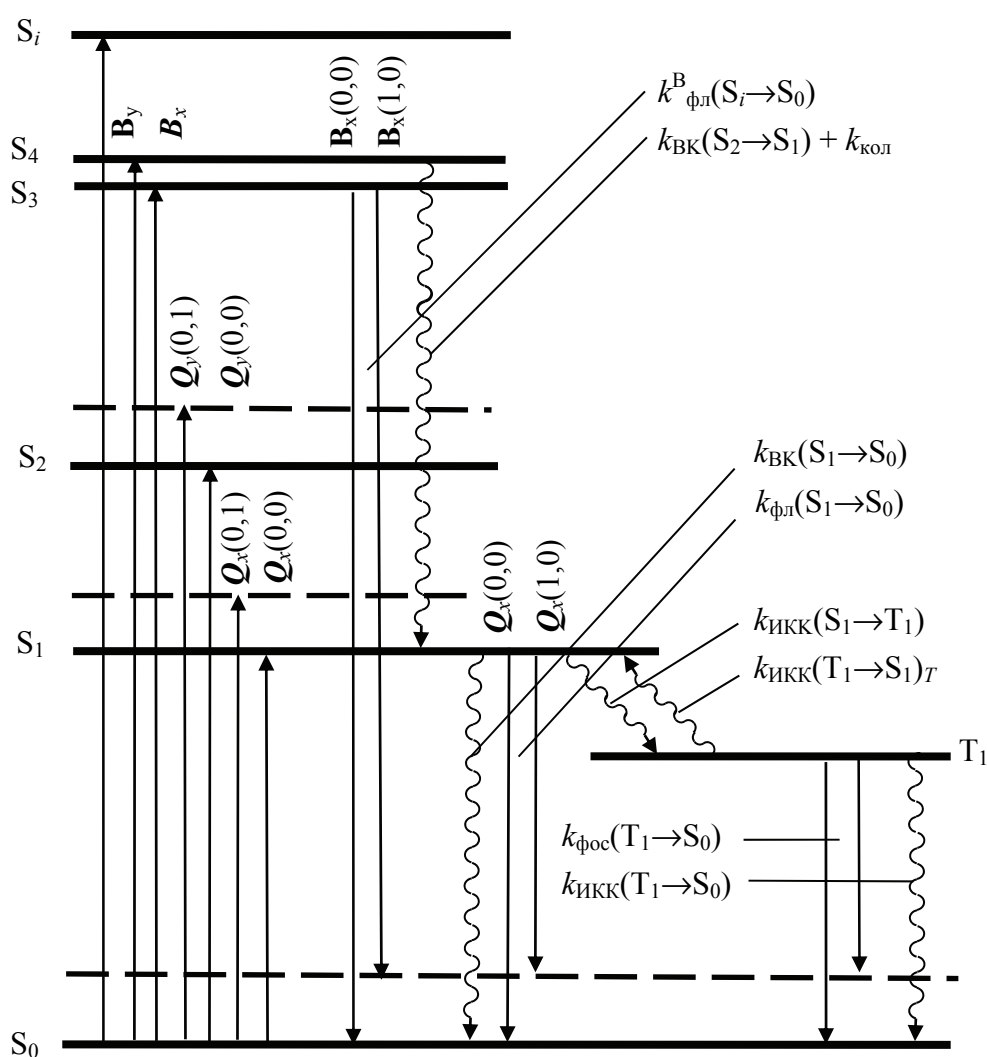


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма электронно-колебательных состояний свободных оснований порфиринов

Нижнее триплетное  $T_1$  состояние также может дезактивироваться несколькими способами: безызлучательно, посредством интеркомбинационной  $T_1 \rightarrow S_0$  конверсии и излучательным путем с испусканием кванта  $T_1 \rightarrow S_0$  фосфоресценции [1]. При комнатной температуре, как правило, доминирует безызлучательный канал, а при понижении температуры до 77 К наблюдается разгорание фосфоресценции [259]. Кроме этого, надо отметить, что рост температуры ведет к тепловой активации молекул в нижнем триплетном  $T_1$  состоянии, в результате чего может произойти безызлучательный триплет-синглетный  $T_1 \rightarrow S_1$  переход и будет наблюдаться замедленная флуоресценция  $E$  типа [260]. Вышеперечисленные внутримолекулярные переходы в тетрапиррольных молекулах суммированы на энергетической диаграмме (рис. 6.1).

Многообразие тетрапиррольных молекул, обусловленное возможностью присоединения широкого набора периферических заместителей и хелатирования ионов металлов, ведет к большому разнообразию электронных спектров поглощения и величин скоростей каналов дезактивации энергии электронного возбуждения. Вместе с тем оказывается возможным проследить некоторые закономерности в данных изменениях и связать их с молекулярной структурой порфиринов. Такая классификация была сделана Гоутерманом [156], который предложил разбить порфирины по своим спектральным и фотофизическим характеристикам на две группы: «правильные» и «неправильные».

К «правильным» порфиринам относятся свободные основания и комплексы с ионами металлов, которые либо не содержат  $d$ -электронов, либо имеют заполненные  $d$ -оболочки (имеют конфигурацию  $d^{10}$ ). Спектральные и фотофизические характеристики данной группы порфиринов определяются переходами  $\pi$ -электронов, локализованных на сопряженной  $\pi$ -системе тетрапиррольного макроцикла, а электроны хелатированного иона металла играют роль возмущающего фактора. Свободные основания порфиринов флуоресцируют, величина квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  составляет 0,1–0,2, однако основным каналом деградации энергии электронного возбуждения является интеркомбинационная  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсия. Величина квантового выхода интеркомбинационной конверсии  $\Phi_{\text{ИКК}}$  варьируется в пределах от 0,5 до 0,9. Во многих случаях сумма  $\Phi_{\text{фл}} + \Phi_{\text{ИКК}}$  в пределах погрешности определения

равна 1, т. е. нижнее возбужденное синглетное  $S_1$  состояние дезактивируется в результате конкуренции данных двух процессов, причем интеркомбинационная конверсия является доминирующим каналом. Вместе с тем для ряда соединений, к числу которых, например, относится  $H_2TФП$ , сумма  $\Phi_{фл} + \Phi_{икк}$  существенно меньше 1 [261, 262]. Это свидетельствует о том, что для данных соединений значительную роль в дезактивации  $S_1$  состояния играют процессы внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии. При комнатной температуре свободные основания тетрапиррольных молекул, как правило, не фосфоресцируют, и лишь при температуре 77 К для ряда соединений была зарегистрирована слабая фосфоресценция с квантовым выходом  $\Phi_{фос} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ .

Аналогичная картина наблюдается и для комплексов порфиринов с ионами легких металлов, для которых отмечается некоторое увеличение квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{фл}$ , обусловленное увеличением вероятности  $k_{фл}$  вследствие более высокой симметрии молекулы металлокомплекса [163]. Однако увеличение атомного номера хелатированного иона металла ведет к существенным изменениям в соотношении вероятностей внутримолекулярных переходов в металлокомплексах порфиринов. В то время как величина вероятности  $k_{фл}$  остается практически неизменной с увеличением атомного номера иона металла, величина вероятности интеркомбинационной конверсии  $k_{икк}$  может вырасти более чем на два порядка [163, 263]. В результате наблюдается резкое падение квантового выхода флуоресценции, рост квантового выхода интеркомбинационной конверсии, разгорание фосфоресценции и уменьшение времени жизни нижнего триплетного  $T_1$  состояния [163, 263, 264]. Совокупность данных факторов может быть объяснена эффектом внутреннего тяжелого атома [258, 263, 264]. Таким образом, хелатированный ион металла выступает в качестве спинорбитального возмущающего фактора для  $\pi$ - $\pi$ -переходов.

К группе «неправильных» порфиринов относятся комплексы с ионами металлов, имеющими незаполненные электронные оболочки [156]. Наличие незаполненных электронных оболочек у хелатированного иона металла приводит к тому, что у «неправильных» порфиринов могут наблюдаться переходы не только между состояниями, локализованными на  $\pi$ -системе тетрапиррольного макроцикла. Например, для металлокомплексов, у которых незаполнена  $d$ -оболочка иона металла (рис. 1.8), могут также наблюдаться:

а) локализованные на ионе металла переходы между  $d$ -орбиталями ( $d-d$ -переходы); б)  $d-\pi$ -переходы с орбиталями, локализованными на ионе металла, на  $\pi$ -орбитали макроцикла; в)  $\pi-d$ -переходы с  $\pi$ -орбитали макроцикла на  $d$ -орбитали иона металла. В результате вблизи электронных  $\pi\pi^*$ -состояний могут располагаться  $d,d$ -состояния иона металла или состояния с внутримолекулярным переносом заряда [156, 259].

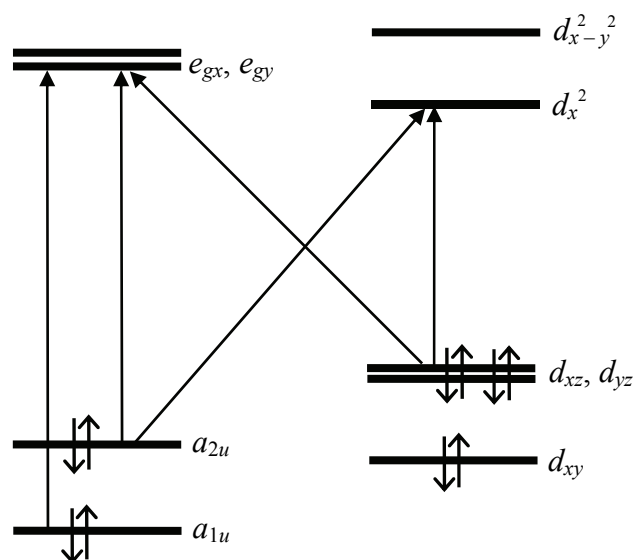


Рис. 6.2. Схема возможных переходов в металлокомплексе порфирина с электронной конфигурацией хелатированного иона металла  $d^6$ . ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  – орбитали иона металла)

В группе «неправильных» порфиринов выделяют комплексы с ионами переходных металлов, которые имеют электронную конфигурацию хелатированного иона металла  $d^m$ , где  $m = 6-9$ . Для данных соединений электронные спектры поглощения подобны спектрам, наблюдаемым в случае «правильных» порфиринов. Для остальных металлокомплексов, относящихся к группе «неправильных» порфиринов, в электронных спектрах поглощения наблюдаются дополнительные переходы.

В зависимости от типа хелатированного иона металла каналы дезактивации энергии электронного возбуждения могут существенно различаться. По характеру преимущественных каналов дезактивации принято разделять «неправильные» порфирины на три подгруппы: фосфоресцирующие, люминесцирующие, безызлучательные [156]. Фосфоресцирующие металлокомплексы характеризуются



либо полным отсутствием, либо очень слабой флуоресценцией ( $\Phi_{\text{фл}} < 10^{-3}$ ). В то же время большинство из них обладают сильной фосфоресценцией. Такой характер дезактивации обусловлен взаимным расположением  $\pi$ - и  $d$ -орбиталей: незаполненные  $d$ -орбитали лежат выше и не участвуют непосредственно в размене энергии электронного возбуждения.

Хелатированный ион металла с большим атомным номером выступает в качестве сильного спин-орбитального возмущающего фактора для  $\pi$ - $\pi$ -переходов, что приводит к высоким значениям квантового выхода фосфоресценции. Наиболее известными представителями подгруппы фосфоресцирующих порфиринов являются комплексы с ионами  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  [254–257, 265–276].

В люминесцирующих порфиринах хелатированы парамагнитные ионы металлов, содержащие один или несколько неспаренных электронов [155]. Обменное взаимодействие неспаренного электрона с  $\pi$ -системой порфиринового макроцикла (например, в случае иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , который имеет электронную конфигурацию  $d^9$ ) приводит к изменению мультиплетности синглетных состояний, которые становятся дублетными  $^2S_i$ , и расщеплению триплетных состояний на дублетные  $^2T_i$  и квартетные  $^4T_i$ . В силу этого испускание не может более быть отнесено к флуоресценции либо фосфоресценции, поскольку квант люминесценции испускается с дублет-триплетного  $^2T_1$  и / или квартет-триплетного  $^4T_1$  состояний [155, 277, 278]. Величина расщепления  $\Delta E(^2T_1-^4T_1)$  определяется величиной обменного  $d$ - $\pi$ -интеграла и составляет  $10$ – $500 \text{ см}^{-1}$  [155, 279], поэтому эти состояния находятся в тепловом равновесии и характер испускания люминесцирующих порфиринов будет зависеть от температуры [155, 280].

Подгруппа безызлучательных порфиринов характеризуется отсутствием излучательных каналов дезактивации энергии электронного возбуждения. Суммарный квантовый выход излучательной дезактивации для этих соединений не превышает  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ . Высокая эффективность каналов безызлучательной дезактивации зависит от типа хелатированного иона и может обеспечиваться за счет непосредственного участия в размене энергии электронного возбуждения низколежащих электронных состояний, локализованных на ионе металла, возросшим спин-орбитальным возмущением, а также снятием запрета на интеркомбинационные переходы при наличии неспаренных электронов [155, 258, 278]. Время жизни возбужденных состояний для соединений данной подгруппы

лежит в диапазоне  $10^{-14}$ – $10^{-11}$  с [281, 282]. Высокая скорость электронной релаксации приводит к тому, что молекула может оказаться в основном электронном состоянии с избытком тепловой энергии. В таком случае на заключительной стадии дезактивации наблюдаются процессы колебательной релаксации [283, 284]. Среди соединений, принадлежащих к данной подгруппе, следует отметить комплексы с ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  [281, 282].

Формирование неплоских конформеров ведет к существенным изменениям спектральных и фотофизических характеристик тетрапиррольных соединений. Для неплоских конформеров с искажением макроцикла седлообразного или рифленого типа характерен большой длинноволновый сдвиг и существенное уширение полос поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, величина которого может достигать  $2500\text{ см}^{-1}$  и более [15, 16, 285]. Уменьшение энергетического зазора  $\Delta E$  между нижним возбужденным синглетным  $S_1$  и основным  $S_0$  состояниями является фактором, приводящим к увеличению вероятности процессов безызлучательной  $S_1 \rightarrow S_0$  дезактивации [15, 285–288], следствием которых является уменьшение квантового выхода флуоресценции. Исследования флуоресцентных свойств неплоских конформеров, которые имеют искажение макроцикла седлообразного типа, показали, что флуоресценция действительно потушена по сравнению с плоскими аналогами. Например, для свободного основания  $H_2OЭТФП$  величина квантового выхода флуоресценции равна 0,005 [285, 289], в то время как для плоских молекул  $H_2OЭП$  и  $H_2ТФП$  она составляет 0,16 и 0,11, соответственно. Было отмечено, что спектр флуоресценции неплоских конформеров представляет собой одну широкую бесструктурную полосу с полушириной до  $1500\text{ см}^{-1}$ , а величина стоксового сдвига флуоресценции для неплоских конформеров существенно возрастает по сравнению с плоскими аналогами [15, 189, 289]. Так, например, для свободного основания  $H_2ДДФП$  величина стоксового сдвига составляет  $\sim 1000\text{ см}^{-1}$  [289], в то время как для свободных оснований 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилпорфиринов и 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов она не превышает  $150\text{--}170\text{ см}^{-1}$ , а для свободных оснований 5,10,15,20-тетраалкилпорфиринов  $50\text{--}75\text{ см}^{-1}$  [262]. Возросшая эффективность безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения приводит к уменьшению времени жизни нижнего возбужденного синглетного  $S_1$  состояния в не-

плоских конформерах более чем в 10 раз [15, 16, 289, 290]. Показано, что сокращение времени жизни  $S_1$  состояния вызывается двумя факторами: а) увеличением вероятности внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии, обусловленной возрастанием фактора Франка – Кондона благодаря структурной реорганизации молекул в возбужденном состоянии; б) увеличением вероятности интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_i$  конверсии, обусловленной усилением спин-орбитальной связи при формировании неплоского конформера [189, 289, 291].

В ряде работ подчеркивалось, что конформационные перестройки в возбужденном состоянии играют доминирующую роль в формировании фотофизических характеристик неплоских конформеров и значительная часть энергии электронного возбуждения диссипирует безызлучательно в ходе фотоиндуцированных конформационных превращений [203, 292–294]. Более того, высказано предположение, что возможность формирования нескольких конформеров в возбужденном состоянии и склонность к фотоиндуцированным переходам являются ключевыми свойствами неплоских конформеров порфиринов, отличающими их от плоских аналогов [15, 202, 292].

Было отмечено также, что по сравнению с плоскими конформерами, которые характеризуются весьма слабой зависимостью спектральных и фотофизических характеристик от полярности окружения, неплоские конформеры при увеличении полярности могут заметно изменить свои фотофизические свойства [295, 296]. Основной причиной проявления (усиления) зависимостей от свойств растворителя является экспонирование вовне плоскости макроцикла атомов азота пиррольных и пирролениновых колец, которое способствует межмолекулярным взаимодействиям как с молекулами растворителя, так и с другими молекулами [15, 297]. Последнее рассматривается как основа для создания на базе тетрапиррольных макроциклических соединений молекулярных сенсоров для определения различных субстратов в растворах [15, 91].

Для неплоских конформеров порфиринов отмечены существенные изменения в процессах аксиального лигандирования, характер которых определяется типом искажения макроцикла и хелатированным ионом металла [16, 195, 298]. Например, имеющие седлообразную структуру комплексы  $H_2OЭТФП$  и  $H_2ДДФП$  с ионами  $Ni^{2+}$  не связывают лиганды в основном электронном состоянии [16, 195, 298], в то время как плоские молекулы  $Ni^{2+}ТФП$  и  $Ni^{2+}ОЭП$  характеризуются высоким сродством к ряду органических

оснований. Предложено, что причинами подобных изменений являются: а) изменение размеров полости координационного центра порфиринового макроцикла при формировании конформера седлообразного типа, приводящее к изменению энергии  $d$ -орбиталей иона металла, вовлеченных в формирование связи металл – лиганд; б) стерические препятствия, формируемые искаженным тетрапиррольным макроциклом и / или периферическим заместителями для лиганда. Введение электроотрицательных атомов фтора в фенильные заместители молекулы  $Ni^{2+}$  ДДФП приводит к увеличению сродства к лиганду, однако при фотовозбуждении в результате конформационных перестроек лиганд диссоциирует [298]. Различное положение координированного аксиального лиганда (под углом  $1^\circ$  к нормали макроцикла в случае CO и под углом  $65$  и  $50^\circ$ , соответственно, для молекул  $O_2$  и NO [299]) приводит к существенным различиям в характере взаимодействия металл – лиганд для неплоских синтетических аналогов гема [16]. Взаимосвязь типа и степени искажения макроцикла в неплоских конформерах и их сродства к лиганду открывает возможности для создания молекулярных систем с заданным сродством к тому либо иному лиганду.

Отдельно следует рассмотреть влияние присоединения аксиальных лигандов к иону металла, хелатированному плоскими тетрапиррольными молекулами на их спектральные и фотофизические характеристики. Как было отмечено выше, присоединение аксиального лиганда приводит, как правило, к куполообразному искажению тетрапиррольного макроцикла [14–16]. Лигандирование металлокомплексов тетрапиррольных молекул приводит к длинноволновому смещению полос поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, причем полоса Soret испытывает примерно вдвое большее смещение. Например, для комплекса диметилового эфира  $Zn^{2+}$ -протопорфирина с 1-метилимидазолом смещение максимума полосы Soret составляет  $\sim 730\text{ см}^{-1}$ , а смещение длинноволновой  $Q_x$  полосы  $\sim 350\text{ см}^{-1}$  [300]. В отличие от случая седлообразных конформеров, спектр флуоресценции лигандированной куполообразной формы остается подобным спектру флуоресценции нелигандированной плоской формы, а величина стоксового сдвига близка в обоих случаях и составляет  $70\text{--}90\text{ см}^{-1}$  [300, 301].

Изменения в скоростях каналов дезактивации энергии электронного возбуждения, которые наблюдаются для лигандированных металлокомплексов плоских тетрапиррольных молекул также отли-

чаются от случаев, приведенных выше. Величина квантового выхода флуоресценции и время жизни  $S_1$  состояния не претерпевают существенных изменений, а время жизни триплетного  $T_1$  состояния и величина квантового выхода фосфоресценции уменьшаются в 1,5–2 раза [61, 301]. Предложено, что аксиальный лиганд может играть роль дополнительного спин-орбитального возмущающего фактора, а размен энергии электронного возбуждения  $T_1$  состояния происходит с участием колебаний молекулы лиганда [166, 301]. Вместе с тем следует отметить, что при лигандировании молекул  $Zn^{2+}$  ОЭП молекулами пиридина и тетрагидрофурана, которые сильно различаются по своим физико-химическим свойствам, изменения фотофизических характеристик оказываются близкими между собой [301]. Это указывает на то, что, по-видимому, формирование конформера с куполообразной структурой в значительной степени определяет наблюдаемые изменения фотофизических характеристик.

В заключение следует отметить, что невозможно указать критерии изменения фотофизических характеристик непланарных тетрапиррольных молекул, по которым можно было бы однозначно судить о типе искажения макроцикла. Это обусловлено тем, что как величины спектральных сдвигов, так и константы скоростей внутримолекулярных переходов в значительной степени определяются величиной неплоскостных искажений макроцикла. Известно лишь одно систематическое исследование корреляции фотофизических характеристик седлообразно искаженных порфиринов с величиной неплоскостных искажений, определяемых по величине параметра  $\Delta 24$  [285]. Авторы отмечают нелинейный характер взаимосвязи и ее различный вид для свободных оснований и металлокомплексов с ионами  $Zn^{2+}$ . Типичные значения фотофизических параметров для плоских, седлообразных и рифленых тетрапиррольных соединений суммированы в работе [15]. Анализ представленных величин позволяет утверждать, что только потенциал окисления и константы скоростей безызлучательных переходов существенно ниже у конформеров рифленого типа, чем у седлообразных либо плоских конформеров. Но в то же время величина сдвига Стокса для рифленых конформеров практически такая же, как для плоских конформеров, и, соответственно, почти на порядок меньше, чем у конформеров седлообразного типа. Таким образом, чтобы на основании спектрально-люминесцентных данных достоверно судить о характере неплоскостных искажений, необходимо анализировать максимально широкий набор характеристик.

**РОЛЬ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕНИЯ  
МАКРОЦИКЛА  
В ФОРМИРОВАНИИ КАНАЛОВ  
ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ  
ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ.  
ОРТО-ЭФФЕКТ.  
АТРОПОИЗОМЕРИЯ**

5,10,15,20-тетраарилзамещенные производные порфирины являются наиболее простыми и доступными из синтетических порфиринов [4, 8, 23, 302]. Путем использования реакций нуклеофильного и электрофильного замещения получен большой набор производных, различающихся типом периферических групп, используемых для модификации арильных фрагментов, а также положением присоединяемых периферических групп в ароматическом арильном фрагменте (*орто*-, *мета*- и *пара*-) [23, 302]. Данные производные являются одними из наиболее широко используемых модельных соединений для изучения фундаментальных вопросов молекулярной спектроскопии и химии тетрапиррольных соединений, а также для решения ряда междисциплинарных фундаментальных и прикладных задач, среди которых следует отметить формирование самособирающихся супрамолекулярных систем на базе тетрапиррольных соединений [303–305], синтез дендримерных молекул, содержащих в качестве ядра тетрапиррольный хромофор [13, 306–309], создание высокоэффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [8, 18].

Наличие у производных  $H_2TФП$  объемных ароматических заместителей (как правило, фенильных либо пиридинных) вблизи макроцикла приводит к существенным стерическим эффектам при взаимодействии макроцикла и арильного заместителя

(рис. 7.1). Принято считать, что в молекуле  $H_2TФП$  стерические эффекты возникают при взаимодействии протонов в 2,3,7,8,12,13,17,18-положениях ( $C_b$  положениях) тетрапиррольного макроцикла и в *орто*-положениях фенильных заместителей [181, 310]. С одной стороны, следствием данного стерического эффекта является искажение планарного строения тетрапиррольного макроцикла: как для молекул свободного основания, так и для ряда металлокомплексов показано формирование неплоского конформера рифленого типа [178, 181, 310]. С другой стороны, данные стерические эффекты препятствуют формированию конформера, у которого фенильные заместители копланарны макроциклу [178, 310]. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что величина двугранного угла  $\theta$  между средней плоскостью макроцикла и плоскостью фенильного кольца составляет  $\sim 61-82^\circ$  [178, 310-312], результаты теоретических расчетов дают значение  $\theta \sim 60^\circ$  [313]. Отмечено, что при переходе от кристалла к раствору в отсутствие эффектов кристаллической упаковки следует ожидать уменьшения величины  $\theta$  на  $17-40^\circ$  [314]. Было показано, что длина связи  $C_m-C_{\text{фенил}}$  0,151 нм характерна для одинарной связи. На основании данных результатов был сделан вывод о том, что фенильные фрагменты не участвуют в формировании общей  $\pi$ -сопряженной системы [310], что позднее было подтверждено результатами квантово-химических расчетов [313].

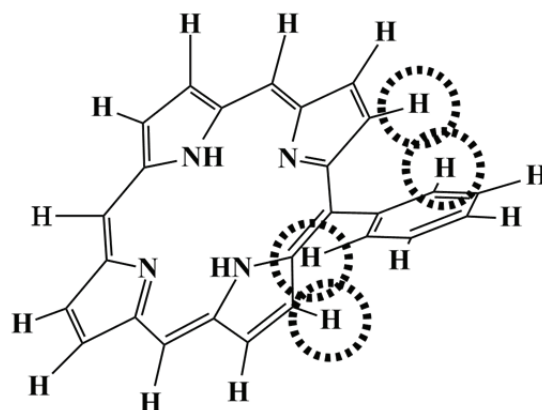


Рис. 7.1. Схематическое изображение стерических взаимодействий в молекуле свободного основания 5-монофенилпорфирина с участием  $C_b$  протонов макроцикла и *орто*-протонов фенильного заместителя

Введение заместителей в *мезо*-положения тетрапиррольного макроцикла приводит к изменению величины электронной плотности на  $C_m$  атомах. Поскольку в *мезо*-положениях  $a_{2u}$  орбиталь имеет пучность, а  $a_{1u}$  орбиталь – узловую точку, то введение электронодонорных фенильных заместителей приводит с увеличением энергии  $a_{2u}$  орбитали, в то время как прямое влияние *мезо*-замещения на положение  $a_{1u}$  орбитали отсутствует [155]. Непрямое влияние фенильных заместителей возможно при уменьшении величины двугранного угла  $\theta$  посредством стерического взаимодействия с протонами в  $C_b$  положениях пиррольных колец макроцикла, в которых  $a_{1u}$  орбиталь имеет пучность [155, 315]. Результаты квантовохимических расчетов показывают, что уменьшение величины двугранного угла  $\theta$  также приводит к повышению энергии  $a_{2u}$  орбитали, в результате чего электронный спектр поглощения такого конформера должен испытать батохромный сдвиг [313]. Ароматические фенильные (либо пиридинные) группы способны к проявлению как индуктивного, так и мезомерного (резонансного) электронных эффектов. Однако, если для электронной коммуникации по цепи  $\sigma$ -связей (индуктивного эффекта) в молекуле 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов не имеется препятствий, то смещению электронной плотности по цепи  $\pi$ -связей (резонансного эффекта) препятствует некопланарность макроциклу арильных заместителей. Вместе с тем анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что в молекулах 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов даже при имеющейся значительной некопланарности могут наблюдаться эффекты, обусловленные резонансными взаимодействиями фенильных заместителей с  $\pi$ -сопряженной системой тетрапиррольного макроцикла [52, 316–318].

Усиление электронного взаимодействия между  $\pi$ -системами тетрапиррольного макроцикла и арильных заместителей возможно путем использования соединительного мостика другого типа, который должен исключить (минимизировать) стерические эффекты и обеспечить передачи резонансного электронного эффекта заместителей на  $\pi$ -сопряженную систему тетрапиррольного макроцикла. Таким требованиям отвечают стержнеобразные этинильные мостики, которые благодаря наличию тройной связи  $C\equiv C$  могут обеспечить сопряжение двух  $\pi$ -систем [319, 320]. Степень сопряжения  $\pi$ -систем в молекулах 5,10,15,20-тетраарилэтинилпорфиринов существенно выше, что приводит к большей дестабилизации  $a_{2u}$  орбитали,



в результате которой наблюдаются значительные батохромные сдвиги полос в электронном спектре поглощения [319–322]. Так, например, для свободного основания 5,10,15,20-тетрафенилэтинилпорфирина ( $H_2TФЭП$ ) максимум  $Q_x(0,0)$  полосы лежит при 717 нм, т. е. смещение по отношению к молекуле  $H_2TФП$  составляет  $1530\text{ см}^{-1}$ , а при введении в *para*-положение фенильного кольца электронодонорных групп величина смещения увеличивается до  $2040\text{ см}^{-1}$  [321]. Величина стоксового сдвига флуоресценции ( $270\text{ см}^{-1}$ ) незначительно превышает таковую для молекул  $H_2TФП$ . Все фотофизические характеристики 5,10,15,20-тетрафенилэтинилпорфиринов указывают на планарную конформацию тетрапиррольного макроцикла: как свободное основание  $H_2TФЭП$ , так и его комплекс с  $Zn^{2+}$  характеризуются высокими квантовыми выходами интеркомбинационной конверсии ( $\sim 0,9$ ) и флуоресценции ( $\sim 0,1$ ) [322].

Следует отметить, что, несмотря на значительную конформационную подвижность макроцикла 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов и возможность формирования неплоского конформера рифленого типа [310], спектральные и фотофизические характеристики соединений данного ряда не обнаруживают закономерностей, отмеченных выше для дезактивации энергии электронного возбуждения в неплоских конформерах. По-видимому, это обусловлено тем, что при температурах 280–300 К степень искажения макроцикла невелика [323]. Однако значительная конформационная подвижность подразумевает, что потенциальная поверхность изменения конформации в возбужденном  $S_1$  состоянии имеет малый градиент [194], поэтому возможны структурные перестройки в возбужденном состоянии. Это может быть причиной наличия внутренней конверсии в молекуле  $H_2TФП$  ( $\Phi_{BK} \geq 0,1$ ,  $k_{BK} \geq 1,75 \cdot 10^6\text{ с}^{-1}$  [261]), увеличение вероятности которой наблюдается в случае гидрофильного производного  $H_2TСФП$  ( $\Phi_{BK} = 0,33$ ,  $k_{BK} = 3,40 \cdot 10^7\text{ с}^{-1}$  [230]).

Наличие объемных заместителей либо в *орто*-положениях фенильных колец, либо в  $C_b$  положениях пиррольных колец макроцикла значительно увеличивает стерические эффекты [53–56, 237, 238, 311]. В результате того, что свободное вращение арильных фрагментов исключается из-за стерических препятствий, это приводит к совокупности структурных и функциональных последствий для тетрапиррольного хромофора, получившей название *орто*-эффекта [53], проявления которого существенно возрастают, если макроцикл имеет также (объемные) заместители в  $C_b$  положениях пиррольных колец.

Отмечена ситуация, когда указанные стерические эффекты в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях пренебрежимо малы, в то время как вероятность дезактивации нижнего триплетного  $T_1$  состояния существенно возрастает [262, 324, 325, 326]. Сокращение времени жизни  $T_1$  состояния более чем в 100 раз объяснено динамическими искажениями структуры молекулы в возбужденном триплетном состоянии за счет стерических эффектов в жидких растворах. Переход к твердым растворам при температуре 77 К исключает конформационные перестройки в возбужденном состоянии и приводит к исчезновению явления аномального сокращения времени жизни триплетного  $T_1$  состояния [262, 325, 326]. Формирование неплоского конформера седлообразного типа и вероятность протекания конформационных перестроек в триплетном состоянии отмечены для металлокомплекса  $Cu^{2+}$ -ТФП [327]. Заметим, что в данном случае переход к твердому раствору при 77 К приводит к одновременному формированию двух конформеров: плоского с большим ( $\sim 0,5$  мс) временем жизни нижнего квантет-триплетного  $^4T_1$  состояния, и конформера с седлообразным искажением макроцикла, для которого характерно малое ( $\sim 0,5$  мкс) время жизни.

Роль *орто*-эффекта в формировании спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик порфиринов также существенно зависит от состояния ядра тетрапиррольного макроцикла: для одной и той же архитектуры периферического замещения макроцикла его конформация оказывается различной в случае свободного основания, металлокомплекса, моно- и дважды протонированных форм [110, 201, 276, 328, 329]. Различия обусловлены тем, что в случае свободного основания *орто*-эффект является единственным источником стерических напряжений и движущей силой для деформации макроцикла. Формирование металлокомплекса приводит к более симметричной геометрии ядра макроцикла, ограничивает степень свободы пиррольных колец и возможность их наклона (угол  $\varphi$ ) по отношению к средней плоскости макроцикла. Присоединение одного либо двух протонов в ядре макроцикла при образовании протонированных форм вносит дополнительный источник стерических напряжений, приводящий к образованию седлообразного конформера. Совокупность данных рентгеноструктурного анализа, результатов квантовохимических расчетов, измерений спектральных и фотофизических характеристик мезо-арилзамещенных молекул указывают на то, что величина

седлообразного искажения макроцикла, с одной стороны, и степень копланарности макроцикла и арильных заместителей, определяющая величину *орто*-эффекта, с другой, являются взаимосвязанными параметрами. Наличие такой взаимосвязи недавно стало предметом отдельного рассмотрения [328]. Было показано, что седлообразное искажение макроцикла и уменьшение угла наклона плоскости арильного заместителя к плоскости тетрапиррольного макроцикла  $\theta$  действительно связаны электронными факторами. Седлообразное искажение позволяет преодолеть стерические затруднения и благоприятствует копланарному расположению заместителей и макроцикла, которое энергетически выгодно. В то же время необходимость затраты энергии на формирование седлообразного конформера противодействует формированию такой конфигурации. Равновесная конформация молекулы определяется строением периферических заместителей и характером внешних сил, определяемых микроокружением.

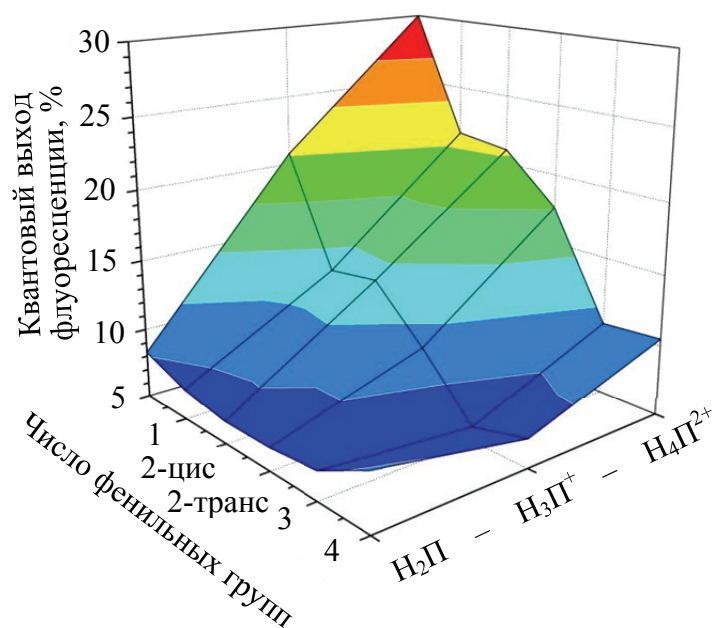


Рис. 7.2. Величина квантового выхода флуоресценции смешанных мезитилфенильных производных как функция числа фенильных групп в молекуле и состояния ядра макроцикла [201]

В качестве примера можно сравнить молекулярную конформацию свободного основания 5,15-дифенилзамещенного производного октаалкилпорфирина [110, 329] и его комплекса с ионом  $\text{Pd}^{2+}$  [276]. Если в

первом случае макроцикла молекулы являются практически плоскими с выраженным удлинением в направлении *мезо*-атомов углерода, к которым присоединены фенильные группы, то во втором макроцикл характеризуется значительными седлообразными искажениями.

Другим характерным примером является семейство *мезо*-замещенных смешанных мезитилфенильных производных с архитектурой периферического замещения **AAAA**, **AAAB**, **AABB**, **ABAB**, **ABBB** и **BBBB** типов (**A** = фенил, **B** = мезитил) [201]. Свободные основания всех шести соединений обладают плоским макроциклом и практически не отличаются друг от друга по спектральным и фотофизическим характеристикам. Однако при переходе к моно- и дважды протонированным формам между ними наблюдаются значительные различия. Так, оказывается достаточным ввести в макроцикл одну мезитильную группу вместо фенильной, чтобы обеспечить стабилизацию монопротонированной формы. Фотофизические характеристики моно- и, особенно, дважды протонированных форм также существенно различаются. Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  для дважды протонированных молекул  $\text{H}_4\text{TФП}^{2+}$  незначительно возрастает по сравнению со свободным основанием и составляет 0,105, а для дважды протонированных молекул  $\text{H}_4\text{TМезП}^{2+}$  он вырастает почти в четыре раза – до 0,30 [201].

*Орто*-эффект приводит к формированию жесткой молекулярной структуры, и если *орто*-заместитель в арильной группе один, либо арильный фрагмент дополнительно замещен в одном из *мета*-положений, то уже на стадии синтеза из-за затрудненного вращения вокруг одиночной С–С связи формируются стабильные конформеры – атропоизомеры (рис. 7.3). Атропоизомеры обладают различными молекулярной структурой и физико-химическими характеристиками из-за асимметрии стерических взаимодействий и электронной коммуникации [54–56, 220, 237, 312, 323, 330–333].

Отдельные атропоизомеры, полученные в ходе синтеза, могут быть разделены хроматографическими методами [331–333]. Если обозначить арильные фрагменты с заместителями, расположенными «над плоскостью макроцикла» и «под плоскостью макроцикла», соответственно как **A** и **B**, то формируются атропоизомеры **AAAA**, **AAAB**, **AABB** и **ABAB** типов, равновесные статистические веса которых будут относиться как 1 : 4 : 2 : 1. Экспериментально определенное соотношение весов для моно-*орто*-замещенных производных тетрафенилпорфирина близко к статистическому

[332, 333]. Атропоизомер **АААВ** имеет наибольший статистический вес, поскольку для его получения в любом из трех других атропоизомеров должен «перевернуться» единственный арильный фрагмент. Распределение статистических весов атропоизомеров может быть истолковано на основании анализа их молекулярной симметрии с учетом геометрии арильных фрагментов. Необходимо отметить, что такое рассмотрение верно при комнатной температуре, когда скорость NH-таутомеризации в ядре тетрапиррольного макроцикла намного больше скорости вращения арильных фрагментов либо в случае металлокомплексов. Так, наименее симметричный атропоизомер **АААВ** относится к точечной группе симметрии  $C_s$ , атропоизомер **ААВВ** имеет более высокую симметрию  $C_{2h}$ , атропоизомер **АААА** относится к точечной группе симметрии  $C_{4v}$ , а наиболее симметричным конформером с симметрией  $D_{2d}$  является атропоизомер **АВАВ**. С точки зрения термодинамики система стремится прийти к равновесному состоянию, которое характеризуется максимальной энтропией и, соответственно, наименьшей симметрией. Очевидно, что наряду со структурным фактором – формированием куполообразной конформации макроцикла при аксиальном лигандировании, энтропийный фактор также играет роль в формировании соотношения статистических весов атропоизомеров аксиально лигандированных молекул [332].

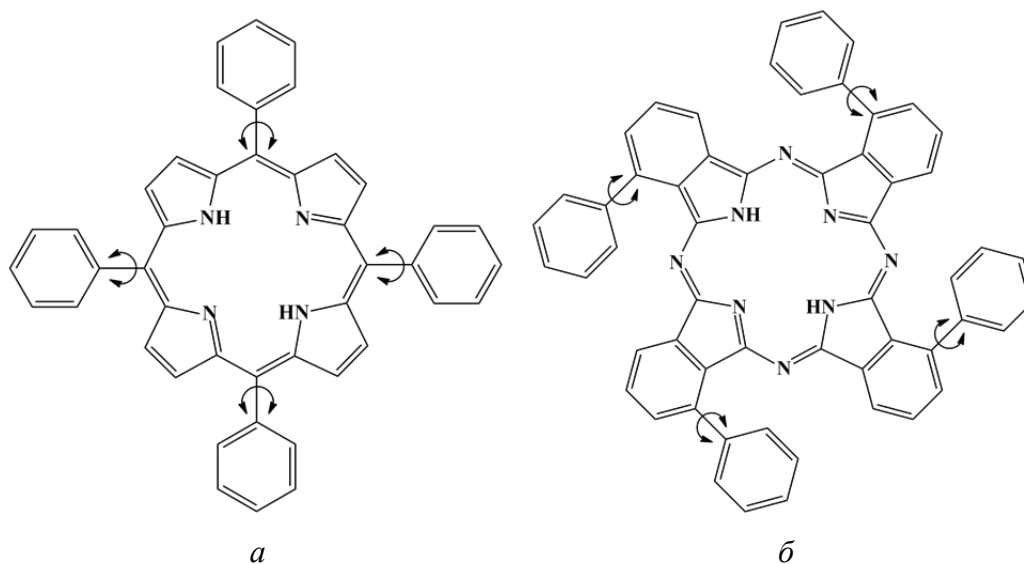


Рис. 7.3. Схема атропоизомеризации *мезо*-тетраарилпорфиринов (а) и тетраарилфталоцианинов (б).  
Заместители в *орто*- и / или *мета*-положениях арильных групп не показаны.  
Стрелками отмечены связи, относительно которых происходит вращение

Необходимо отметить, что барьер для активации вращения одного *орто*-замещенного арильного фрагмента относительно невысокий, что приводит к лабильности соединений в растворах и обуславливает возможность перераспределения относительных концентраций атропоизомеров [331]. До недавнего времени считалось, что молекулы порфиринов с *мета*-замещенными арильными фрагментами обладают очень низким барьером активации вращения и их атропоизомеры не стабилизируются. Однако недавно обнаружена временная эволюция спектров поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил) порфирина в водных растворах и установлено, что наблюдаемые спектральные превращения отражают перераспределение концентраций атропоизомеров в ходе установления равновесного распределения, которое завершается примерно через 300 ч после приготовления раствора при температуре  $290 \pm 2$  К (рис. 7.4). Методом спектральной деконволюции идентифицированы индивидуальные спектры поглощения и флуоресценции атропоизомеров [334]. Предложено, что явление атропоизомеризации следует считать присущим всем 5,10,15,20-тетраарилпорфиринам с асимметричным замещением арильных групп относительно оси, проходящей через связь  $C_m-C_1$ .

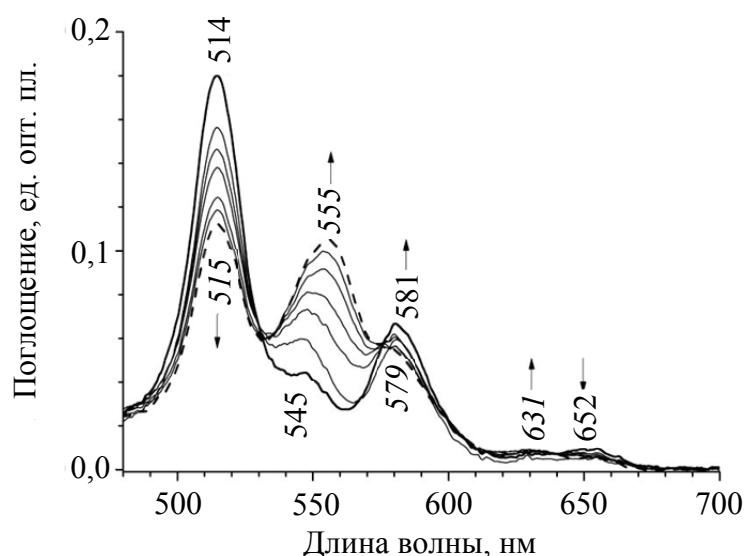


Рис. 7.4. Спектры поглощения в видимой области в ходе установления равновесного распределения атропоизомеров 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил) порфирина в растворе. Прямым шрифтом отмечены максимумы полос поглощения свежеприготовленного раствора, курсивом – равновесного

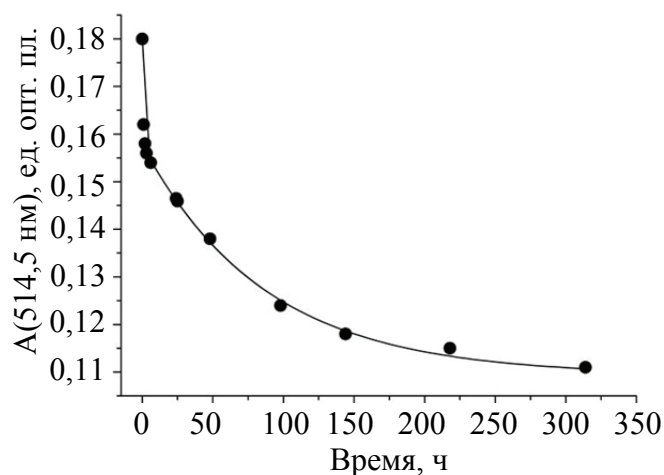


Рис. 7.5. Кинетика установления равновесного распределения атропоизомеров [334]

Для различных производных величина барьера активации вращения арильного фрагмента составляет от 50 до 110 кДж/моль [331]. Отмечено, что в случае металлокомплексов порфиринов наличие аксиального лиганда и его природа весьма слабо влияют на высоту активационного барьера, в то время как природа металла оказывает заметное влияние из-за стерических эффектов. Это указывает на то, что преодоление активационного барьера сопряжено с конформационной динамикой макроцикла, которая, как показано выше, будет зависеть от наличия иона металла и его ионного радиуса [312]. На высоту активационного барьера влияют и электронные эффекты: введение в *para*-положение арильного фрагмента групп-доноров электронной плотности приводит к понижению его высоты [331].

Анализ индивидуальных спектров поглощения атропоизомеров показывает, что коэффициент экстинкции длинноволновой  $Q_x(0,0)$  полосы поглощения атропоизомера АААА значительно больше, чем у других [333, 334]. Предложено [334], что данное свойство может играть определенную роль в фотодинамической терапии с использованием арилзамещенных тетрапиррольных фотосенсибилизаторов: стабилизация атропоизомеров с большим коэффициентом экстинкции у сенсibilизаторов, локализованных в опухоли, приведет к усилению фотодинамического эффекта. Возможно, что высокая фотодинамическая активность созданного на базе 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-гидроксифенил) гидропорфирина препарата «Фоскан» обусловлена в некоторой степени атропоизомеризацией в опухолевых тканях, приводящей к росту поглощения длинноволновой полосы, так как

коэффициент экстинкции сенсibilизатора в исходном растворе для инъекций сравнительно небольшой [8].

Необходимо отметить, что отсутствие у атропоизомеров центра инверсии в силу низкой симметрии обуславливает наличие у них хиральных свойств [331].

Для ряда 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов показано существование явления фотоатропоизомеризации [237] и установлено, что изомеризация происходит в триплетном  $T_1$  состоянии и характеризуется невысоким квантовым выходом ( $\sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$ ). Причины процессов фотоатропоизомеризации (изменение электронных характеристик возбужденного состояния, стерических факторов при фотовозбуждении либо совокупность обоих) пока, однако, остаются неустановленными.

Порфирины, представляющие собой атропоизомеры AAAA типа, структура которых стабилизируется за счет присоединения объемных заместителей в *орто*-положениях арильных фрагментов, являются ключевыми структурами для создания специфических рецепторов [331]. Такие молекулярные структуры в литературе называют «частокольными» или «корзиночными» порфиринами (англ. *picket fence* – частокол, *basket* – корзина) [335], поскольку *орто*-заместители, ориентированные в одну сторону, действительно формируют сайт-корзинку для связывания субстрата. Варьируя строение и размеры *орто*-заместителей, добиваются высокого сродства и селективности к определенному типу субстрата [331, 335, 336].

В заключение следует отметить, что атропоизомерия представляет собой простейший случай так называемых молекулярных роторов (рассмотренные выше примеры касались замещения четырех *мезо*-положений тетрапиррольного макроцикла, но это не обязательно – в случае металлокомплекса порфирина с аксиальным лигандом наличие даже одного арильного фрагмента приводит к существованию двух атропоизомеров). Молекулярные роторы представляют собой класс молекулярных зондов, флуоресцентные характеристики которых чувствительны к вязкости микроокружения молекулы. Молекулярные роторы позволяют определять с высокой точностью локальные изменения вязкости *in vivo* в биологии и наноструктурированных системах [337, 338]. Отметим, что способный к вращению фрагмент не обязательно должен быть небольшим по сравнению с тетрапиррольным макроциклом, в пределах молекулярный ротор представляет собой димер, в котором два тетрапиррольных макроцикла соединяются спейсером [338, 339].



## **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЯДРЕ МАКРОЦИКЛА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ ВОЗБУЖДЕННЫХ СИНГЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОНО- И ДВАЖДЫ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ**

Молекулы порфиринов являются амфотерными соединениями, т. е. проявляют свойства как оснований, так и кислот [1, 29, 340]. Основные свойства порфиринов проявляются в протонировании атомов азота пирролениновых колец макроцикла при взаимодействии с кислотами и образовании моно- и дважды протонированной форм. Величины  $pK_a^{3,4}$ , которые характеризуют основность макроцикла, варьируются в широких пределах (от  $\sim 1$  до  $\sim 12$ ) в зависимости от типа тетрапиррольного макроцикла и характера периферического замещения [29, 340]. Следует отметить, что величины  $pK_a^3$  и  $pK_a^4$  для образования соответственно моно- и дважды протонированной форм могут либо быть очень близкими ( $\Delta pK_a \sim 0,1-0,4$ ), либо существенно различаться ( $\Delta pK_a \sim 5-6$ ) в зависимости от строения молекулы [29]. Кислотные свойства порфиринов проявляются в диссоциации протонов пиррольных колец макроцикла с образованием моно- и дважды депротонированных форм порфиринов под воздействием сильных оснований или акцепторов протонов – так называемых «протонных губок» [48–51, 341]. По сравнению с протонированными формами тетрапиррольных соединений, получение депротонированных форм представляет собой нетривиальную задачу, сложность которой обусловлена, главным образом, очень высокими значениями  $pK_a^{1,2}$  ( $>12-16$ , в зависимости от строения молекулы) [47]. Поэтому в литературе до недавнего времени были описаны только монодепротонированные формы [29, 34, 47, 342], а количество соединений, для которых в

настоящее время получены дважды депротонированные формы, не превышает двух десятков [48–51]. Схема возможных кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла молекулы порфина и других симметрично замещенных молекул порфиринов, для которых не наблюдаются NH таутомерные формы, показана на рис. 8.1. Учет неэквивалентности кислотно-основных характеристик NH-таутомеров приводит к значительному усложнению схемы кислотно-основных равновесий тетрапиррольных соединений (рис. 8.2). Необходимо отметить, что приведенная на рис. 8.1 резонансная структура монодепротонированной формы не совсем адекватно отражает ее строение, поскольку протон при комнатной температуре делокализован по ядру тетрапиррольного макроцикла (см. гл. 10) [158, 343].

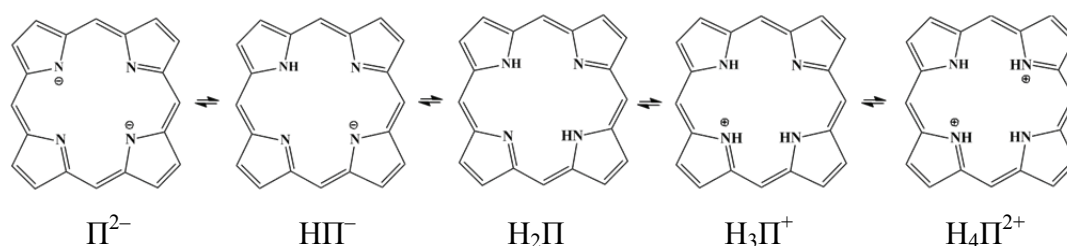


Рис. 8.1. Схема кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла молекулы порфина:

$P^{2-}$  – дважды депротонированная форма;

$HP^{-}$  – монодепротонированная форма;  $H_2P$  – свободное основание;

$H_3P^{+}$  – монопротонированная форма;  $H_4P^{2+}$  – дважды протонированная форма

Присоединение одного или двух протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла с образованием моно- и дважды протонированной форм приводит к существенным конформационным перестройкам тетрапиррольного макроцикла [30, 31, 344]. Протонированный тетрапиррольный макроцикл способен к формированию водородных связей с кислотными остатками в растворах [30, 31]. Прочность образующейся водородной связи определяется соотношением сил кулоновского взаимодействия, отталкивающих орбитальных взаимодействий (отталкивание Паули) и связывающих орбитальных взаимодействий [345]. Стерические взаимодействия дополнительного протона (протонов) с протонами пиррольных колец препятствуют размещению последних в плоскости макроцикла. У дважды протонированной формы взаимное отталкивание четырех протонов в ядре порфиринового макроцикла приводит к тому, что пиррольные кольца, оставаясь практически плоскими,

«выворачиваются» из средней плоскости макроцикла так, что два противоположных атома азота оказываются лежащими по одну сторону от средней плоскости макроцикла, а два – по другую [31, 42]. Например, для дважды протонированной формы  $H_2OЭП$  в комплексе с перхлорат-ионами  $ClO_4^-$  ( $H_4OЭП^{2+} \cdot 2ClO_4^-$ ) среднее значение величины угла наклона  $\phi$  пиррольных колец к средней плоскости порфиринового макроцикла согласно рентгеноструктурным данным составляет около  $14^\circ$  [42]. В результате формируется неплоский конформер седлообразного типа (отмечается возможность формирования смешанного типа искажения макроцикла: седлообразного с примешиванием рифленого [345]). Анионы кислотных остатков размещаются по обе стороны макроцикла на оси симметрии молекулы [31].

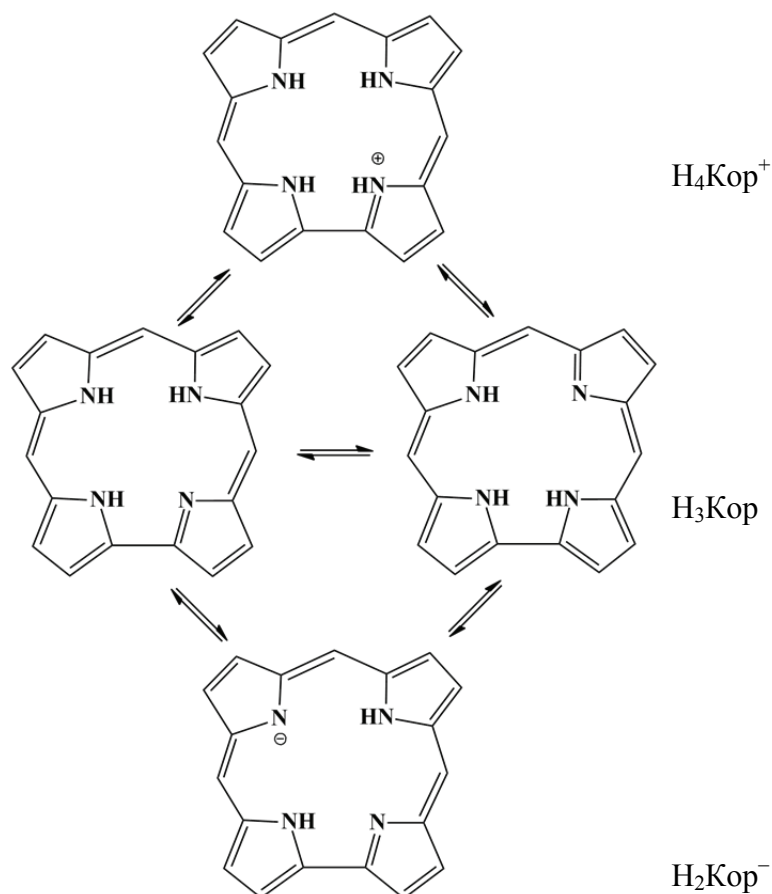


Рис. 8.2. Схема кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла молекулы коррола:  
 $H_4Kop^+$  – протонированная форма;  
 $H_3Kop$  – NH-таутомеры свободного основания;  
 $H_2Kop^-$  – депротонированная форма

При переходе от свободного основания к монопротонированным продуктам происходит существенное снижение молекулярной симметрии порфирина: монопротонированная форма относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , в то время как молекулы свободных оснований относятся к группе симметрии  $D_{2h}$  [34]. Напротив, присоединение двух протонов и образование дважды протонированной формы приводит к повышению симметрии макроцикла: формально до  $D_{4h}$ , как и в случае металлокомплексов [1, 31]. Однако, как уже было отмечено выше, из-за стерических взаимодействий дополнительных протонов с пиррольными NH протонами наблюдается седлообразное искажение макроцикла. В результате молекулярная симметрия дважды протонированных форм порфиринов снижается до  $D_{2d}$  [31, 42, 346]. Вместе с тем благодаря быстрому обмену протонов ядра макроцикла с протонами в растворе, дважды протонированным формам часто приписывают динамически усредненную молекулярную симметрию  $D_{4h}$  [347, 348].

Формирование неплоских конформеров, изменение молекулярной симметрии при присоединении дополнительных протонов и возможность комплексообразования с кислотными остатками (либо другими анионами) являются основными факторами, обуславливающими отличия спектральных характеристик протонированных продуктов по сравнению со свободными основаниями.

Максимум  $Q(0,0)$  полосы при образовании дважды протонированной формы, 10,15,20-тетрафенилпорфирина испытывает длинноволновый сдвиг, в то время как для дважды протонированной формы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилзамещенных производных наблюдается коротковолновый сдвиг [31, 33, 37–39]. Различие предложено объяснить тем, что в первом случае в дополнение к седлообразному искажению макроцикла также происходит поворот фенильных заместителей с уменьшением угла  $\theta$ , в результате чего более копланарная конформация испытывает батохромный сдвиг спектра поглощения [38]. Введение в *орто*-положение фенильных заместителей одной либо двух объемных групп, которые формируют стерические препятствия для их поворота, приводит к коротковолновому сдвигу относительно незамещенной молекулы 10,15,20-тетрафенилпорфирина на  $414 \text{ см}^{-1}$  (2-метилфенил) и  $566 \text{ см}^{-1}$  (2,6-дифторфенил) [37, 38].

Величина стоксового сдвига флуоресценции для дважды протонированных форм больше, чем для молекул свободных оснований,

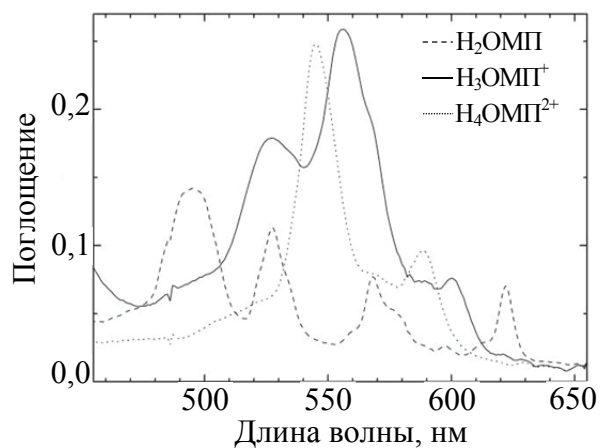
причем величина сдвига также сильно зависит от молекулярной структуры: для производных  $H_2OЭП$  она увеличивается незначительно: с 50 до  $140\text{ см}^{-1}$  [39], в то время как для  $H_2ТФП$  – со 140 до  $745\text{ см}^{-1}$  [39]. В первом случае отмечается наличие приближенной зеркальной симметрии спектра флуоресценции двум длинноволновым полосам поглощения [39] и ее отсутствие – во втором [37–39]. Показано, что переход к твердому раствору при температуре 77 К приводит к уменьшению стоксового сдвига ( $228\text{ см}^{-1}$  для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина) и восстановлению приближенной зеркальной симметрии [38]. Различие в величине стоксового сдвига объясняется разной конформационной подвижностью макроцикла в данных группах соединений, которая определяет различие в степени искажения макроцикла [39, 42]. Отсутствие зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в растворах при 295 К является свидетельством конформационных перестроек в возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии [38].

Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{фл}$  при образовании дважды протонированной формы изменяется, причем его величина зависит как от структуры тетрапиррольной молекулы [33, 37, 38], так и от строения и состава кислотного остатка [33, 345]. Для дважды протонированной формы  $H_2OЭП$  наблюдается уменьшение величины  $\Phi_{фл}$  по сравнению с величиной, измеренной для свободного основания ( $\Phi_{фл} = 0,09$  [263]) [33]. Слабые изменения обнаружены, если кислоты не содержали тяжелых атомов (уксусная, муравьиная кислоты):  $\Phi_{фл} = 0,07–0,085$ . Переход к растворам кислот, остатки которых содержат тяжелые атомы, приводит к значительному уменьшению величины  $\Phi_{фл}$  (до  $8 \cdot 10^{-5}$ , в случае  $HI$ ). На основании полученных закономерностей авторами был сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения обусловлены эффектом внутреннего тяжелого атома из-за формирования в органических растворителях комплексов дважды протонированных молекул с анионами кислотных остатков  $H_4OЭП^{2+} \cdot 2A^-$  [33].

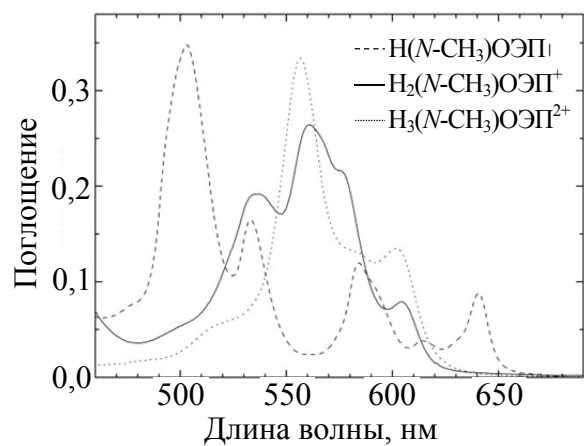
Для производных  $H_2ТФП$  было обнаружено, что в отсутствие эффектов внутреннего тяжелого атома величина  $\Phi_{фл}$  практически не изменяется при образовании дважды протонированной формы: величина  $\Phi_{фл}$  свободного основания равна  $0,09–0,11$  [39, 263], а для дважды протонированной формы  $0,08–0,106$  [37–39]. При введении

в одно из *орто*-положений фенильных заместителей метильной группы обнаружено разгорание флуоресценции с двукратным увеличением квантового выхода [37]. Следует отметить, что для дважды протонированной формы водорастворимого  $H_2TСФП$  также обнаружено разгорание флуоресценции: величина  $\Phi_{фл}$  увеличивается до 0,13 по сравнению со значением 0,058, измеренным для свободного основания [349]. Особенностью последнего случая является то, что данное изменение может быть приписано исключительно конформационной перестройке молекулы порфирина при присоединении дополнительных протонов, поскольку в водном растворе анионы кислотных остатков гидратированы и не могут образовать комплекс с протонированным порфирином [38, 350]. Отличия в поведении величины  $\Phi_{фл}$  у незамещенных дважды протонированных молекул  $H_2TФП$  и *орто*-метилзамещенных производных объяснены изменениями величины вероятности  $k_{BK}$  внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии, которая существенно уменьшается в последнем случае при «более ортогональном» размещении фенильных заместителей [37, 38]. Бóльшее значение  $k_{BK}$  у незамещенных дважды протонированных молекул  $H_2TФП$  авторы интерпретировали как результат внутримолекулярного переноса заряда между «более копланарными» фенильными заместителями и макроциклом.

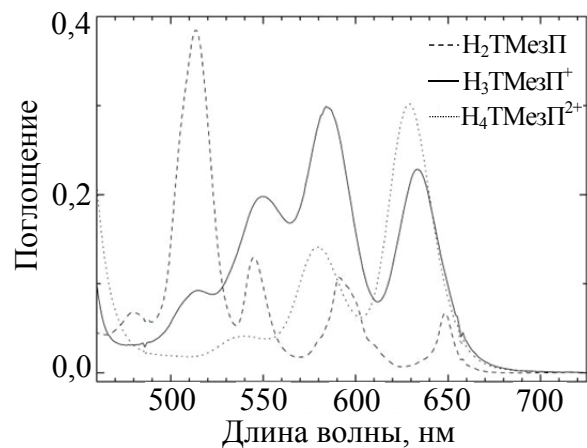
Укажем отличительные черты спектральных характеристик моно- и дважды протонированных форм по сравнению со спектрами поглощения свободных оснований на примере ряда производных с наиболее типичными способами периферического замещения [40]. Спектры поглощения в видимой области спектра для свободных оснований, моно- и дважды протонированных форм 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина ( $H_2OMП$ ), *N*-замещенного 21-метил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина ( $H(N-CH_3)OЭП$ ) и *мезо*-замещенный 5,10,15,20-тетраметилпорфирина ( $H_2TМезП$ ) приведены на рис. 8.3. Спектры поглощения свободных оснований, моно- и дважды протонированных форм  $C_b$  алкилированных производных в целом обнаруживают одинаковые закономерности [40, 253]. Так, в спектре поглощения монопротонированной формы доминируют две полосы с максимумами при 600, 559 и 527 нм. Длинноволновой максимум относится к первому электронному переходу  $Q_x(0,0)$  и имеет относительно небольшой коэффициент экстинкции по сравнению с полосой 559 нм.



*a*



*б*



*в*

Рис. 8.3. Спектры поглощения в видимой области для свободного основания, моно- и дважды протонированных форм:  
*a* –  $H_2OMP$ ; *б* –  $H(N-CH_3)OEP$ ; *в* –  $H_2TMezP$

Основная причина такой трансформации спектра поглощения монопротонированной формы заключается в уменьшении величины энергетического зазора  $\Delta E(S_2-S_1)$  при присоединении протона [34]. Величина  $\Delta E(S_2-S_1)$  для свободных оснований порфиринов составляет около  $3000 \text{ см}^{-1}$ , а образование неплоского конформера монопротонированной формы приводит к уменьшению величины  $\Delta E(S_2-S_1)$  до  $990 \text{ см}^{-1}$ . В результате вибранный спутник первого электронного перехода  $Q_x(0,1)$  перекрывается с полосой второго электронного перехода  $Q_y(0,0)$ , что выражается в трехполосном спектре поглощения в видимой области. Согласно четырехорбитальной модели Гоутермана, это приводит к сильному конфигурационному взаимодействию, результатом которого является уменьшение интенсивности первого электронного перехода [156].

Присоединение второго протона и образование дважды протонированной формы приводит к упрощению спектра поглощения благодаря ее более высокой симметрии. В спектре поглощения доминирует вибранный спутник с максимумом при 545 нм. Полоса 0-0 перехода с максимумом при 589 нм обладает меньшей интенсивностью. Так, при переходе от свободного основания к моно- и дважды протонированной формам 0-0-переход испытывает прогрессивный гипсохромный сдвиг: 623 нм  $\rightarrow$  600 нм  $\rightarrow$  589 нм. При образовании монопротонированной формы полоса Soret также испытывает гипсохромный сдвиг, в то время как присоединение второго протона приводит к батохромному сдвигу.

Замещение пиррольного протона алкильной либо арильной группой [351–355] оказывает сильное влияние на конформацию макроцикла, так как макроциклическое ядро слишком мало, чтобы вместить такие объемные группы [30, 354, 355]. Форма спектров поглощения всех трех форм  $H(N-CH_3)OEP$  обнаруживает сходство с соответствующими спектрами  $H_2OMP$ . Вместе с тем следует отметить ряд существенных отличий.  $N-CH_3$  замещение у свободного основания  $H(N-CH_3)OEP$  приводит к батохромному сдвигу длинноволнового электронного перехода, величина которого составляет  $460 \text{ см}^{-1}$  по отношению к  $H_2OMP$  [40, 253, 351]. Величина расщепления  $\Delta E(S_2-S_1)$  для монопротонированной формы составляет  $822 \text{ см}^{-1}$ , что близко к соответствующей величине, измеренной для монопротонированной формы  $H_2OMP$  и порфина  $H_2P$ . Гипсохромный сдвиг при образовании монопротонированной



формы  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{OЭП}$  больше, чем в случае других октаалкилированных производных, что приводит к тому, что положение длинноволнового электронного перехода у всех трех соединений практически одинаково. Поскольку  $\text{CH}_3$ -группа проявляет слабые электронодонорные свойства, наблюдаемые различия в спектрах поглощения свободных оснований обусловлены структурными различиями, а именно значительным наклоном  $N$ -алкилированного пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла у  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{OЭП}$ . Это легко объясняет сходство в спектрах протонированных форм, поскольку при присоединении одного либо двух протонов тетрапиррольный макроцикл как у  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{OЭП}$ , так и у других алкилированных по пиррольным кольцам производных испытывает неплоскостные искажения седлообразного типа. Таким образом, имевшееся у свободных оснований различие в конформации макроцикла ( $\text{H}_2\text{TМП}$  и  $\text{H}_2\text{ОМП}$  имеют плоский макроцикл, а  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{OЭП}$  – неплоский) у протонированных форм исчезает [40, 351].

Как было отмечено в гл. 7, основным различием в строении *мезо*-тетраарилзамещенных порфиринов  $\text{H}_2\text{TФП}$  и  $\text{H}_2\text{TМезП}$  является возможность свободного вращения фенильных колец у первого и стерические препятствия для вращения (благодаря наличию двух  $\text{CH}_3$  групп в 2,6-*орто*-положениях фенилов) у последнего. В силу этого молекула  $\text{H}_2\text{TФП}$  обладает особыми свойствами, касающимися формирования монопротонированной формы. Равновесные константы образования моно- и дважды протонированных форм  $pK_a^4$  и  $pK_a^3$  практически неотличимы [30, 349]. Два едва различимых шага на кривой спектрофотометрического титрования  $\text{H}_2\text{TФП}$  были определены в недавней работе [356], причем различие в рассчитанных величинах  $pK_a^4$  и  $pK_a^3$  практически не превышает ошибки измерений. Максимум 0–0-перехода для дважды протонированной формы  $\text{H}_2\text{TФП}$  находится при 652 нм, т. е. сдвинут батохромно относительно положения у свободного основания. Для других изученных ранее дважды протонированных форм, равно как и у монопротонированных форм, согласно приведенным выше данным по положению длинноволнового перехода, протонирование вызывает гипсохромный сдвиг полос поглощения. Батохромный сдвиг было предложено объяснить более копланарным расположением фенильных заместителей по отношению к средней плоскости макроцикла при

образовании протонированной формы, т. е. формированием конформера с меньшей величиной двугранного угла  $\theta$  [14, 39], поскольку такое взаимное расположение двух  $\pi$ -сопряженных систем приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения хромофора [313, 357, 358].

Наличие стерических препятствий для вращения мезитильных групп в молекуле  $H_2TMez\Pi$  приводит к стабилизации монопротонированной формы. В ходе спектрофотометрического титрования наблюдается последовательное формирование моно- и дважды протонированной форм [40]. Максимумы длинноволновых 0-0-переходов моно- и дважды протонированных форм  $H_2TMez\Pi$  сдвинуты гипсохромно относительно положения у свободного основания и находятся при 634 и 629 нм, соответственно. Таким образом, *орто*-замещение фенильных групп приводит к изменению направления спектральных сдвигов при образовании протонированных форм. Как следствие, максимум длинноволнового перехода дважды протонированной формы  $H_2TMez\Pi$  7 сдвинут гипсохромно на  $561\text{ см}^{-1}$  относительно такового у  $H_2TФП$ . Следует отметить, что величина сдвига не критична к природе *орто*-группы (при условии, что они достаточно объемные для обеспечения стерических взаимодействий), так для 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифлуорофенил) порфирина она составляет  $566\text{ см}^{-1}$  [38]. В то же время для 5,10,15,20-тетра-(2-метилфенил) порфирина она заметно меньше  $414\text{ см}^{-1}$  [37]. Очевидно, это обусловлено меньшими стерическими взаимодействиями макроцикла с одной *орто*-группой. Поскольку величина двугранного угла  $\theta$  между средней плоскостью макроцикла и арильными заместителями обратно пропорциональна положению длинноволнового электронного перехода [313, 357], различие в направлении спектральных сдвигов при образовании дважды протонированной формы следует связать с различным взаимным расположением макроцикла и арильных фрагментов из-за стерических взаимодействий. Данная интерпретация согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [42], показывающими, что у дважды протонированной формы  $H_2TMez\Pi$  величина  $\theta$  в среднем на  $\sim 30^\circ$  больше, чем у  $H_2TФП$ .

Как уже отмечалось, степень неплоских искажений седлообразного типа и степень копланарности макроцикла и арильных заместителей являются взаимно связанными параметрами [328]. Для того чтобы преодолеть взаимное отталкивание протонов в макроцикли-

ческом ядре дважды протонированной формы порфирина, достаточно, чтобы угол седлообразности  $\varphi$  составил 10–15° [328]. Именно такие значения получены при анализе рентгеноструктурных данных и методами квантовохимических расчетов для дважды протонированных форм порфиринов без *мезо*-арильных заместителей [42, 358, 359]. Синергизм наклона пиррольных колец и вращения арильных групп при образовании дважды протонированных форм *мезо*-тетраарилзамещенных порфиринов приводит к более неплоским конформерам, с углом  $\varphi$  от ~20° ( $H_2TMezP$  [42]) до 28–33° ( $H_2TFP$  [30, 42]).

Высокая конформационная подвижность  $H_2TFP$  приводит к тому, что уже при присоединении первого протона макроцикл претерпевает более значительные искажения седлообразного типа, чем у порфина, его  $C_b$ - либо *N*-алкилированных производных [40, 253, 360]. Второй протон взаимодействует с уже сильно искаженным конформером, у которого, очевидно, пирролениновое кольцо экспонировано вовне плоскости макроцикла, что существенно облегчает протонирование. На языке равновесных констант протонирования это означает, что значение  $pK_a^4$  устремляется к величине  $pK_a^3$ , в результате оба протона присоединяются практически одновременно. В случае  $H_2TMezP$  наличие *орто*-метильных групп не позволяет макроциклу образовать конформер с большим углом седлообразности на стадии образования монопротонированной формы, поэтому условия для присоединения второго протона изменяются слабо по сравнению с порфином  $H_2P$  и его  $\beta$ - либо *N*-алкилированными производными. В результате величина  $pK_a^4$  остается существенно меньше величины  $pK_a^3$ , что позволяет спектрально наблюдать последовательное формирование моно- и дважды протонированных форм.

Результаты недавнего детального квантовохимического исследования показали, что в дополнение к чисто стерическим факторам на основность *мезо*-арилзамещенных порфиринов влияют и другие факторы [360, 361]. Присоединение второго протона в молекуле  $H_2TFP$  энергетически более предпочтительно, чем в случае  $H_2TMezP$ . При этом присоединение первого и второго протонов в молекуле  $H_2TFP$  практически эквивалентны с точки зрения энергии, в то время как в молекуле  $H_2TMezP$  первый протон присоединяется гораздо легче второго. *Ab initio* расчеты молекулярной динамики показали, что легкому присоединению второго протона в молекуле  $H_2TFP$  способствует высокая конформационная

подвижность макроцикла, она обеспечивает наибольший реакционный объем, в котором электрический потенциал на поверхности наименьший по сравнению с  $H_2TMezP$  и  $H_2P$  [360]. Синергизм нескольких вышеперечисленных факторов в молекуле  $H_2TFP$  обеспечивает формирование практически одинаковых величин  $pK_a^4$  и  $pK_a^3$ .

Совместный анализ спектров флуоресценции (рис. 8.4) и спектров поглощения (рис. 8.3) показывает, что величина сдвига Стокса  $\Delta\lambda_{Ст} = \lambda_{погл} - \lambda_{фл}$  при образовании монопротонированной формы существенно возрастает по сравнению с величиной, измеренной для свободных оснований, и обнаруживает зависимость от типа периферического замещения макроцикла. Для монопротонированной формы порфина  $H_2P$ , его  $\beta$ - и  $N$ -алкилированных производных величина сдвига Стокса  $\Delta\lambda_{Ст}$  составляет  $165-200 \text{ см}^{-1}$ . В случае *мезо*-тетраарилзамещения величина  $\Delta\lambda_{Ст}$  существенно выше. Образование дважды протонированной формы в последнем случае приводит к дальнейшему росту величины  $\Delta\lambda_{Ст}$  до  $500-800 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для порфина и его алкилированных производных она уменьшается вплоть до 0 для  $H_2P$  и  $H(N-CH_3)OЭП$  [40, 253].

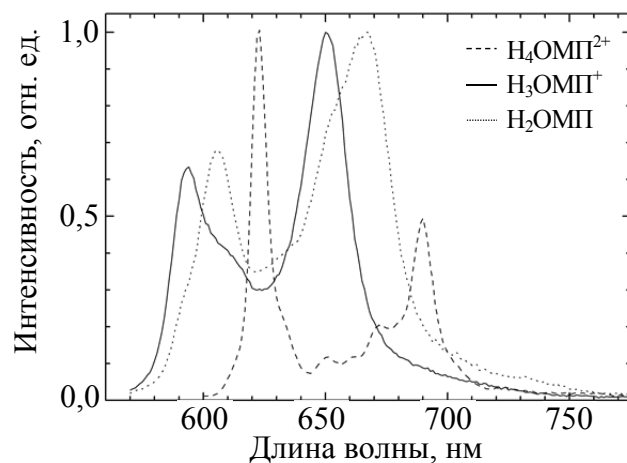
Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{фл}$  монопротонированных форм  $S_b$ -алкилированных производных слабо зависит от типа алкильной группы и равен  $0,07-0,09$  [40]. Отметим, что при переходе от моно- к дважды протонированной форме существенные изменения соотношения вероятностей излучательной и безызлучательной дезактивации отсутствуют.

В то же время необходимо отметить, что образование моно- и дважды протонированных форм данных порфиринов сопровождается увеличением вероятности флуоресценции  $k_{фл}$ . Так, вероятность флуоресценции  $k_{фл}$  у свободных оснований  $S_b$ -алкилированных производных  $4-5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , в то время как для дважды протонированных форм она вырастает до  $1,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

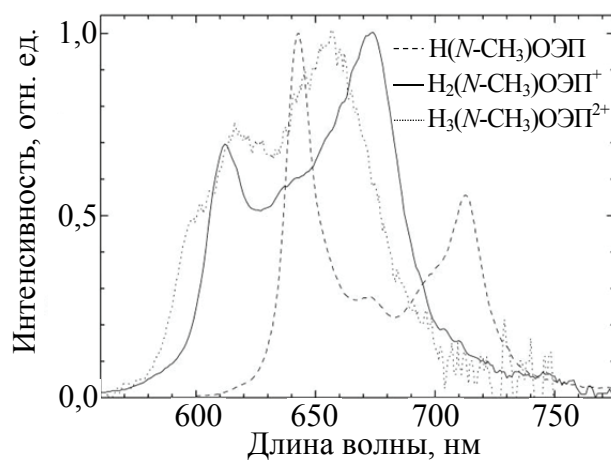
В случае  $H(N-CH_3)OЭП$  образование моно- и дважды протонированной форм приводит к существенному тушению флуоресценции. Для свободного основания величина квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{фл}$  равна  $0,066$ , а при образовании моно- и дважды протонированной форм она уменьшается соответственно до  $0,0082$  и  $0,0011$ . Однако для свободного основания  $H(N-CH_3)OЭП$

вероятность флуоресценции  $k_{\text{фл}}$  равна  $4,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , а для моно- и дважды протонированных форм соответственно  $1,5 \cdot 10^7$  и  $1,1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Данный факт показывает, что тушение вызвано не уменьшением вероятности излучательной дезактивации, а, напротив, резким ростом вероятности безызлучательной дезактивации  $S_1$  состояния. Умеренный стоксов сдвиг  $\Delta\lambda_{\text{СТ}}$  для монопротонированной формы  $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{ОЭП}$  и  $\Delta\lambda_{\text{СТ}} = 0$  для его дважды протонированной формы указывают на то, что молекула не испытывает существенных конформационных перестроек в возбужденном состоянии, в результате которых формируется конформер с повышенной вероятностью безызлучательной дезактивации (главным образом,  $k_{\text{ВК}}$ ). «Нефлуоресцирующий» конформер образуется в основном электронном состоянии благодаря сочетанному влиянию  $\text{N}$ -алкилирования и протонирования [40].

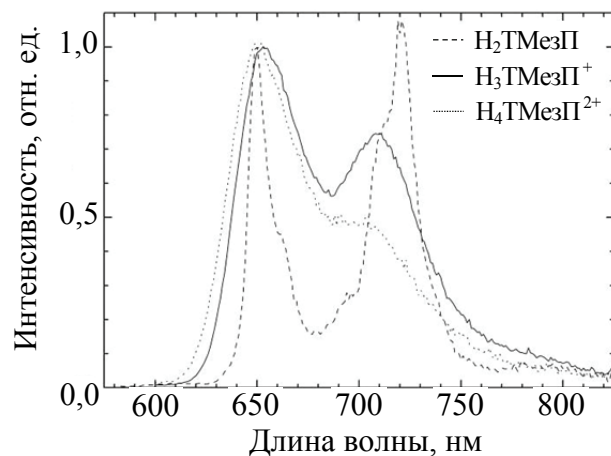
Образование дважды протонированной формы  $\text{H}_2\text{TФП}$  не приводит к изменению в величине квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ , которая равна  $0,08-0,106$  [37–39], по сравнению с молекулами свободного основания ( $0,09-0,11$  [39, 263]). В недавней работе посредством использования объемных координирующих противоионов была стабилизирована монопротонированная форма  $\text{H}_2\text{TФП}$  и измерен ее квантовый выход флуоресценции, который составил  $0,07$  [344]. Сокращение времени жизни флуоресценции при протонировании показывает, что вероятности как излучательной, так и безызлучательной дезактивации увеличиваются симбатно [40, 253]. В то же время для монопротонированной формы  $\text{H}_2\text{TМезП}$  наблюдается тенденция к существенному увеличению квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}} = 0,18$ , которая сохраняется при присоединении второго протона:  $\Phi_{\text{фл}} = 0,24-0,30$  [40, 201]. Менее выраженный эффект разгорания флуоресценции выявлен у дважды протонированной формы 5,10,15,20-тетра-(2-толил) порфирина:  $\Phi_{\text{фл}} = 0,14$  [37, 38]. Известно [39, 54, 55], что *орто*-эффект приводит к увеличению вероятности флуоресценции  $k_{\text{фл}}$  мезо-тетраарилзамещенных производных. При протонировании *орто*-замещение арильных групп предотвращает формирование конформера с сильными неплоским искажениями, которому приписывается повышенная вероятность внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии  $k_{\text{ВК}}$ . Совокупность двух факторов приводит к наблюдаемому росту квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ .



*a*



*б*



*в*

Рис. 8.4. Спектры флуоресценции свободного основания, моно- и дважды протонированных форм:  
*a* –  $H_2OMP$ ; *б* –  $H(N-CH_3)OЭП$ ; *в* –  $H_2TMe_3П$

Таким образом, квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  монопротонированных форм определяется соотношением вероятностей двух конкурирующих каналов дезактивации. Квантовый выход флуоресценции остается практически неизменным при протонировании для  $C_b$ -алкилзамещенных производных, если обе вероятности изменяются (растут) симбатно. Когда вероятность безызлучательной внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии увеличивается быстрее (для  $N$ -алкилированных производных), наблюдается тушение флуоресценции. В *орто*-арилзамещенных производных конформация тетрапиррольного макроцикла оказывается жесткой из-за стерических взаимодействий, что препятствует заметному увеличению вероятности безызлучательной дезактивации. Как следствие, наблюдается разгорание флуоресценции благодаря увеличению вероятности флуоресценции  $k_{\text{фл}}$  при протонировании. Данные выводы справедливы как для моно-, так и для дважды протонированных форм порфиринов.

## **ИНТЕРКОМБИНАЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ В ДВАЖДЫ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМАХ ПОРФИРИНОВ. ЭФФЕКТ ВНУТРЕННЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА**

Величина квантового выхода интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии претерпевает заметные изменения при образовании дважды протонированной формы. Для дважды протонированных молекул  $H_2TФП$  и его *para*-ОН производного отмечено снижение величины квантового выхода интеркомбинационной конверсии  $\Phi_T$  до 0,26–0,30 [29, 39, 362]. Для дважды протонированной формы  $H_2ТСФП$  также обнаружено уменьшение величины  $\Phi_T$  до 0,51 [349]. Близкая величина  $\Phi_T = 0,55$  измерена для дважды протонированной формы  $H_2OЭП$  [41]. В то же время в более ранней работе [35] показано, что образование дважды протонированных форм мезо-порфирина-IX и протопорфирина-IX приводит к небольшому увеличению величины  $\Phi_T$  до  $\sim 0,9$ . Очевидно, что такое поведение величины квантового выхода интеркомбинационной конверсии  $\Phi_T$  может быть объяснено существованием нескольких факторов, соотношение которых определяет эффективность заселения триплетного состояния в каждом конкретном случае.

Время жизни триплетного состояния  $\tau_T$  дважды протонированных форм  $H_2OЭП$  при 77 К существенно зависит от типа кислотного остатка и для комплексов с ионами галогенов резко сокращается [33]. Зависимость логарифма константы скорости дезактивации триплетного состояния  $\lg(k_T)$  от логарифма суммы констант спин-орбитальной связи  $\lg(\sum \zeta^2)$  для комплексов с ионами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  носит линейный характер, что является свидетельством эффекта внутреннего тяжелого атома. Аналогичное по-



ведение обнаружено также для дважды протонированных форм *орто*-метилзамещенных производных  $H_2TФП$  при 77 К [38, 345], а также для незамещенных молекул  $H_2TФП$  при 295 К [5]. В водных растворах в отсутствие эффектов, вызванных образованием комплексов с анионами, существенного сокращения времени жизни триплетных состояний не наблюдается [39, 349].

На рис. 9.1 приведены спектры флуоресценции дважды протонированной формы  $H_2TМТБутП$  и ее комплексов с ионами  $Cl^-$  и  $Br^-$ . Следует отметить, что формирование комплекса приводит к bathochromным сдвигам в спектрах поглощения и флуоресценции порфирина [37, 44–46, 345, 363], при этом величина сдвига относительно положения полос в спектре флуоресценции «свободной» дважды протонированной формы увеличивается с ростом порядкового номера иона галогена, т. е. в ряду  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  [33, 37, 44, 344, 363, 364]. Очевидно, что различная константа комплексообразования приводит к варьированию угла седлообразности  $\phi$ , что влечет за собой изменение bathochromного сдвига в спектре. Величина сдвига Стокса  $\Delta\lambda_{Ст}$  также оказывается различной при комплексообразовании с различными галогенид-ионами [37, 45, 344], что свидетельствует об их влиянии на конформационную динамику тетрапиррольного макроцикла в возбужденном состоянии.

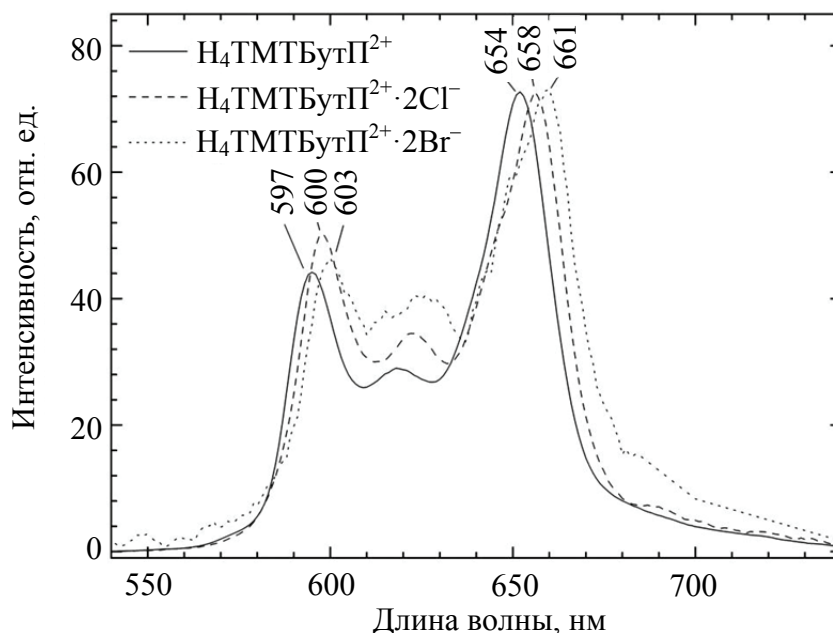


Рис. 9.1. Спектры флуоресценции дважды протонированной формы  $H_2TМТБутП$  и ее комплексов с галогенид-ионами

При образовании комплексов дважды протонированных форм порфиринов с галогенид-ионами наблюдается тушение флуоресценции, приводящее к значительному уменьшению величины квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  (до  $4-5 \cdot 10^{-4}$ ) [33, 38, 39, 44–46, 345]. В табл. 9.1 сведены данные по величине квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  для дважды протонированных форм нескольких порфиринов в зависимости от природы галогенид-иона.

Таблица 9.1

**Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  комплексов дважды протонированных форм порфиринов с галогенид-ионами [33, 44, 45, 328]**

Порфирин	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$				
	Нет	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> TФП	9,0	1,4	2,2	0,2	0,04
H <sub>2</sub> TMTБутП	9,0	–	2,1	0,079	0,036
H <sub>2</sub> OЭП	8,5	–	4,6	0,095	0,008

В литературе рассматриваются различные механизмы тушения флуоресценции дважды протонированной формы порфирина при комплексообразовании с ионами галогенов [33, 37, 345, 358, 365]. В работах К. Н. Соловьева с соавторами обоснован механизм тушения посредством внутреннего тяжелого атома [33, 38, 39], приводящий к увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии [26]. Известно, что галогенид-ионы характеризуются большим значением константы спин-орбитальной связи  $\zeta$ , которая резко увеличивается с ростом порядкового номера иона (величины  $\zeta$  для ряда галогенид-ионов взяты из [366] и приведены в табл. 9.2). Тушение флуоресценции при образовании дважды протонированной формы H<sub>2</sub>OЭП при добавлении в раствор галоидных кислот HCl, HBr и HI было качественно объяснено данным эффектом [33].

Позднее [358, 365] на основании результатов квантово-химических расчетов был предложен другой механизм, обусловленный переносом заряда от галогенид-ионов к порфириновому макроциклу. Однако до настоящего времени экспериментальных доказательств переноса заряда в комплексах не представлено. Напротив, эффективное тушение флуоресценции наблюдается в неполярных растворителях (толуол, дихлорметан), в которых вероятность стабилизации состояния с переносом заряда невелика.

Прямые экспериментальные доказательства механизма тушения флуоресценции посредством эффекта внутреннего тяжелого атома в комплексах дважды протонированных форм порфиринов с ионами галогенов представлены в работе [40], в которой определены фотофизические характеристики дважды протонированной формы  $H_2TMTButII$  и ее комплексов с галогенид-ионами (табл. 9.2). Анализ величин, приведенных в табл. 9.2, показывает, что при комплексообразовании наблюдается слабое уменьшение вероятности флуоресценции  $k_{фл}$ , вероятность безызлучательной внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии остается практически неизменной, наблюдается резкий рост вероятности интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии  $k_{ИКК}$ .

Таблица 9.2

**Фотофизические характеристики дважды протонированной формы  $H_2TMTButII$  и ее комплексов с галогенид-ионами [40]**

Галогенид-ион	$\Phi_{фл} \cdot 10^2$	$k_{фл}, 10^7 \text{ c}^{-1}$	$\Phi_{ИКК}$	$k_{ИКК}, 10^8 \text{ c}^{-1}$	$\Phi_{ВК} \cdot 10^2$	$\zeta, \text{ см}^{-1}$
Нет	9,0	1,54	0,88	1,51	<1,0	–
$Cl^-$	2,1	1,40	0,98	6,53	<1,0	587
$Br^-$	0,079	$\geq 0,79$	1,0	100	<0,1	2460
$I^-$	0,036	–	1,0	$\geq 130^*$	<0,1	5060

\*Оценка на основании падения величины квантового выхода флуоресценции.

Взаимосвязь между величиной квантового выхода флуоресценции комплексов дважды протонированной формы порфиринов с галогенид-ионами  $\Phi_{фл}$  [33, 345, 367] и суммой квадратов констант спин-орбитальной связи  $\sum \zeta^2$  приведена на рис. 9.2, а. Очевидно, что зависимости для всех трех порфиринов имеют аналогичный ход и при аппроксимации линейной функцией будут иметь практически одинаковый наклон. Линейная зависимость величины  $\Phi_{фл}$  от  $\sum \zeta^2$ , а также тот факт, что для трех различных построению порфиринов (существенно различающихся величинами потенциалов восстановления  $E_{восст}$  [318]) наблюдается одинаковая зависимость, указывает на то, что механизм тушения во всех случаях один и тот же – эффект внутреннего тяжелого атома. Механизм тушения посредством переноса заряда от ионов галогенов на макроцикл следует исключить. При тушении флуоресценции по механизму внутреннего тяжелого атома существенно вырастает вероятность интеркомбинационной конверсии (см. табл. 9.2), так что излучательная дезактивация  $S_1$  состояния уже не может конкурировать с заселением триплетного  $T_1$  состояния.

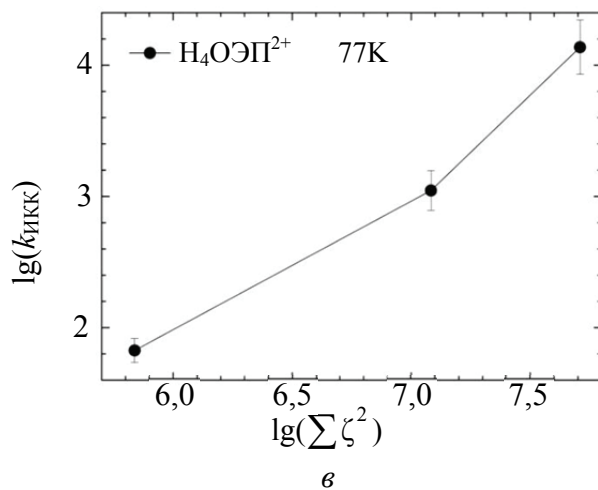
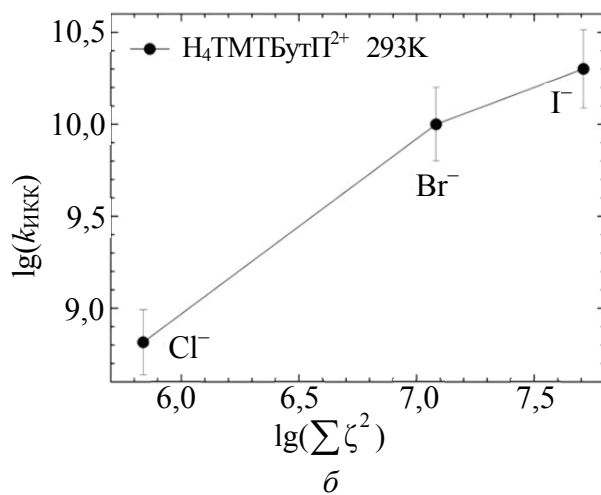
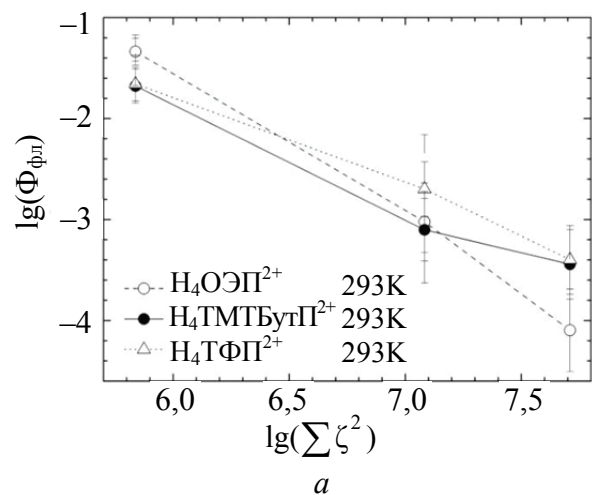


Рис. 9.2. Зависимости фотофизических параметров комплексов дважды протонированных порфиринов с галогенид-ионами от величины  $\sum \zeta^2$  в двойных логарифмических координатах:  $a$  – для  $\Phi_{\text{фл}}$ ;  $б$  –  $k_{\text{ИКК}} (S_1 \rightarrow T_1)$ ;  $в$  –  $k_{\text{ИКК}} (T_1 \rightarrow S_0)$

Взаимосвязь между вероятностью  $k_{\text{ИКК}}$  в канале  $S_1 \rightarrow T_1$  и параметром  $\sum \zeta^2$  приведена на рис. 9.2, б. Действительно, в данном случае наблюдается практически линейный рост вероятности  $k_{\text{ИКК}}$  при увеличении  $\sum \zeta^2$ . Таким образом, обе зависимости, взятые вместе, представляют убедительное доказательство доминирующей роли эффекта тяжелого атома в тушении флуоресценции комплексов дважды протонированных форм порфиринов с ионами галогенов.

Заселение триплетных состояний происходит за счет тушения флуоресценции. Значительное увеличение вероятности интеркомбинационной конверсии  $k_{\text{ИКК}}$  с ростом порядкового номера иона галогена приводит к ситуации, когда ни излучательная ( $k_{\text{фл}}$ ), ни безызлучательная дезактивация ( $k_{\text{БК}}$ )  $S_1$  состояния не могут конкурировать с интеркомбинационной конверсией. В результате интеркомбинационная  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсия в молекуле дважды протонированной формы  $\text{H}_2\text{TMTButP}$  становится главным каналом дезактивации  $S_1$  состояния в комплексах, а в случае образования комплексов  $\text{H}_4\text{TMTButP}^{2+} \cdot 2\text{Br}^-$  и  $\text{H}_4\text{TMTButP}^{2+} \cdot 2\text{I}^-$  величина квантового выхода интеркомбинационной конверсии  $\Phi_{\text{ИКК}}$  в пределах ошибки равна 1,0 [40].

Полученный результат не подтверждает предложенную ранее модель [38, 39, 41], согласно которой дважды протонированные формы порфиринов обладают безусловно высокой вероятностью  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии [41]. Согласно данной модели, на потенциальной поверхности синглетного  $S_1$  состояния находятся точки, называемые «дезактивационными воронками», отделенные от точки равновесной конформации небольшими активационными барьерами. В этих точках энергетический зазор  $\Delta E(S_1 - S_0)$  между потенциальными кривыми возбужденного  $S_1$  и основного  $S_0$  синглетных состояний существенно меньше, чем в равновесной конфигурации, из которой испускается флуоресценция. Уменьшение величины  $\Delta E(S_1 - S_0)$  является фактором, приводящим к увеличению вероятности процессов безызлучательной дезактивации [286–288]. Данная модель основывается на наблюдении большого стоксового сдвига, который, как правило, связывают с конформационными перестройками в возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии (см. гл. 4).

Возвращаясь к экспериментальным доказательствам механизма тушения флуоресценции посредством внутреннего тяжелого атома, рассмотрим зависимость вероятности интеркомбинационной  $T_1 \rightarrow S_0$  конверсии от величины  $\sum \zeta^2$  (рис. 9.2, в). В работе [33] авторы отметили, что время жизни триплетного состояния  $\tau_T$  в комплексах  $H_4OЭП^{2+} \cdot 2NaI^-$  сокращается при увеличении порядкового номера иона галогена. Константа скорости интеркомбинационной  $T_1 \rightarrow S_0$  конверсии нами взята как  $\tau_T^{-1}$ . Зависимость, представленная на рис. 9.2, в, может быть аппроксимирована линейной функцией. Данный факт подтверждает определяющую роль эффекта внутреннего тяжелого атома в формировании каналов энергии электронного возбуждения комплексов дважды протонированных форм порфиринов с ионами галогенов. Отметим также, что такая же тенденция наблюдается и для других порфиринов как при 77 К, так и при 295 К [39, 40, 345, 365].

Таким образом, эффект внутреннего тяжелого атома играет доминирующую роль в формировании каналов дезактивации энергии электронного возбуждения в комплексах дважды протонированных порфиринов с ионами галогенов. Высокая эффективность внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии не является неотъемлемым свойством дважды протонированных форм порфиринов. Вероятности каналов внутримолекулярной дезактивации энергии электронного возбуждения дважды протонированных форм порфиринов могут существенно варьироваться в зависимости от молекулярной структуры молекулы порфирина и свойств микроокружения.

Тушение флуоресценции дважды протонированной формы  $H_4ТМТБутП^{2+}$  галогенид-ионами детально исследовалось с точки зрения изучения перспективы использования дважды протонированных порфиринов для определения галогенид-ионов в растворах [44–46, 364]. Концентрационные зависимости для интегральной интенсивности флуоресценции и пиковой интенсивности флуоресценции в максимуме полосы при 654 нм в двойных логарифмических координатах линеаризуются (рис. 9.3). Такая зависимость представляет собой аналог графика Скэтчарда и широко применяется в флуорометрическом анализе связывания различных субстратов с молекулами [368, 369].

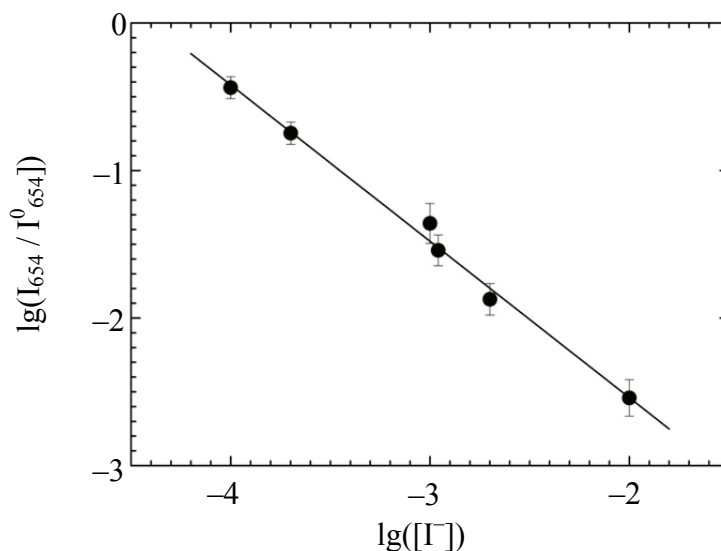


Рис. 9.3. Зависимость отношения пиковых интенсивностей флуоресценции  $I_{654} / I_{654}^0$   $\text{H}_2\text{TMTButII}$  от концентрации KI в растворе в двойных логарифмических координатах

Полученные результаты показывают, что дважды протонированная форма порфиринов действительно может быть использована в качестве базового соединения для создания люминесцентных молекулярных рецепторов на галогенид-ионы, предложенный метод запатентован [370]. Диапазоны измеряемых концентраций галогенид-ионов представлены на рис. 9.4.

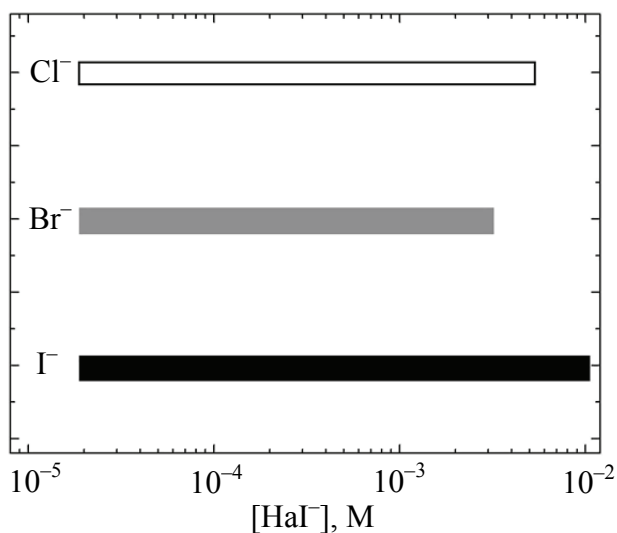


Рис. 9.4. Диапазоны регистрации галогенид-ионов методом тушения флуоресценции дважды протонированной формы  $\text{H}_2\text{TMTButII}$

Следует отметить два преимущества предложенного метода. Во-первых, это наибольшая среди люминесцентных способов регистрации галогенид-ионов чувствительность (вплоть до  $\sim 1-2 \cdot 10^{-5}$  М), в то время как описанные к настоящему времени в литературе способы могут обеспечить чувствительность не более  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М [371].

Во-вторых, преимуществом данного метода является возможность измерения в уравновешенных с воздухом растворах, т. е. при атмосферном давлении.

Верхний предел константы Штерна – Фольмера  $K_{SV}$  для тушения флуоресценции молекулярным кислородом не превышает  $100 \text{ М}^{-1}$  ( $K_{SV} = \tau_{\text{фл}}^0 k_S$ , где  $k_S$  – бимолекулярная константа скорости тушения флуоресценции). Данная величина почти на два порядка меньше, чем константа Штерна – Фольмера для статического тушения флуоресценции  $K_{SV}^c = 7860 \text{ М}^{-1}$  галогенид-ионами, что позволяет пренебречь сопутствующим тушением флуоресценции молекулярным кислородом без существенного изменения точности метода [45].



# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ ПОРФИРИНА. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ПРОТОНА В ЯДРЕ МАКРОЦИКЛА

Получение изолированной монодепротонированной формы тетрапиррольных соединений в органических растворителях осложняется сильным взаимодействием между макроциклом и конъюгированным противоионом основания [342]. Однако в водных растворах ассоциация ионов наблюдается только при очень высоких концентрациях, поскольку вода как растворитель с высокой полярностью способна снизить сильное электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными ионами до такой степени, чтобы они смогли диссоциировать на свободные сольватированные ионы [350]. Поэтому в водных растворах оказывается возможным изучить собственно роль диссоциации одного из пиррольных протонов в формировании электронных спектров поглощения и каналов дезактивации энергии электронного возбуждения без дополнительных эффектов, которые могут быть вызваны конъюгированным противоионом [158].

Наиболее выраженными кислотными свойствами среди водорастворимых тетрапиррольных соединений обладает  $H_2TMPiP$ : кислотно-основное равновесие между свободным основанием и монодепротонированной формой характеризуется величиной  $pK_a = 12,9 \pm 0,2$  [32].

Электронные спектры поглощения свободного основания  $H_2TMPiP$  и его монодепротонированной формы  $HTMPiP$  приведены на рис. 10.1. Переход от свободного основания к монодепротонированной форме сопровождается длинноволновым сдвигом

полосы Соре, а в видимой области вместо четырехполосного спектра свободного основания наблюдается двухполосный спектр, форма которого сходна со спектрами поглощения металлокомплексов (табл. 10.1).

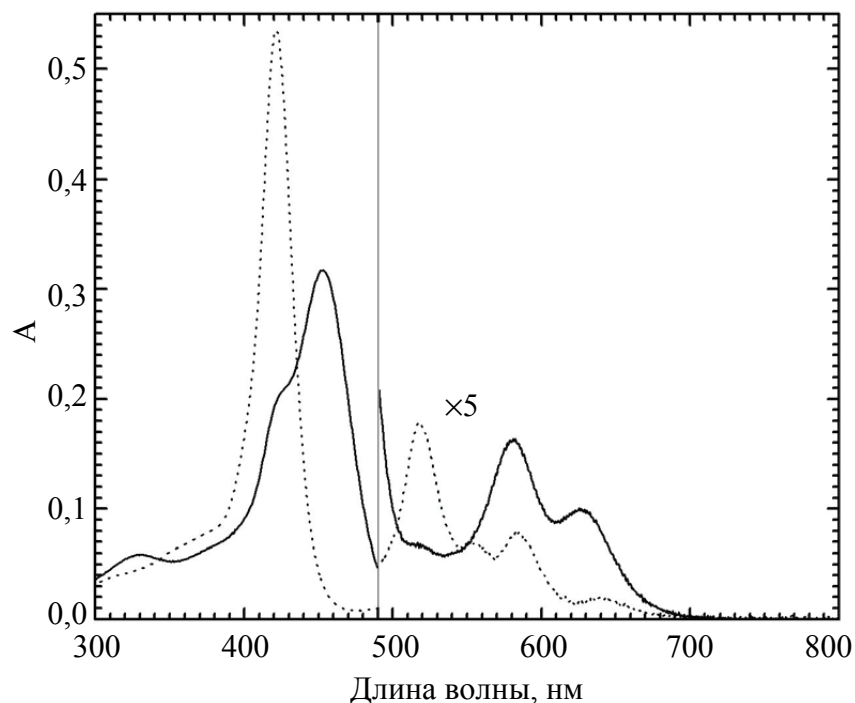


Рис. 10.1. Спектры поглощения монодепротонированной формы НТМПирП (сплошная линия) и свободного основания Н<sub>2</sub>ТМПирП (пунктирная линия) в эквимольных концентрациях ( $2,4 \cdot 10^{-6}$  М)

Таблица 10.1

**Характеристики электронных спектров поглощения свободного основания Н<sub>2</sub>ТМПирП, его металлокомплексов, монодепротонированной и дважды протонированной форм [158, 234, 343, 372, 373, 374]**

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )					$A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)]$
	<i>B</i>	$Q_y(1,0)$	$Q_y(0,0)$	$Q_x(1,0)$	$Q_x(0,0)$	
Н <sub>2</sub> ТМПирП	422 (226)	518 (14,5)	554 (5,40)	584 (5,90)	638 (1,30)	0,33
НТМПирП–	453 (133)	–	–	581 (13,3)	627 (8,15)	0,63
ZnТМПирП	436 (180)	–	–	560 (16,0)	602 (5,29)	0,33
CuТМПирП	425 (226)	–	–	549 (19,7)	587 (4,63)	0,24
PdТМПирП	419 (146)	–	–	522 (12,5)	566 (5,10)	0,41
PtТМПирП	402 (172)	–	–	513 (18,7)	545 (11,5)	0,62
Н <sub>4</sub> ТМПирП <sup>2+</sup>	442 (252)	–	–	588 (12,0)	638 (15,6)	1,30

Известны результаты для монодепротонированной формы порфина  $H_2P$ , полученные методами ядерного магнитного резонанса, указывающие, что при комнатной температуре данная система должна иметь усредненную во времени молекулярную симметрию  $D_{4h}$  [342]. Предложено, что такая ситуация реализуется благодаря высокой эффективности таутомерии в монодепротонированном порфириновом макроцикле. В пользу значительно более высокой эффективности таутомерии монодепротонированной формы по сравнению со свободным основанием свидетельствуют данные квантовохимических расчетов [375]. Рассчитанная величина потенциального барьера для перемещения протона между соседними атомами азота монодепротонированной формы порфина  $H_2P$  составляет около 11,84 ккал/моль, что существенно ниже, чем высота потенциального барьера для *цис-транс*-таутомерии  $H_2P$ , который составляет 16,7 ккал/моль [375]. Предложено, что форма спектра поглощения монодепротонированной формы НТМПирП обусловлена высокой симметрией молекулы: ее следует отнести к точечной группе симметрии  $D_{4h}$ , а не к  $C_{2v}$ , что имело бы место в случае локализованного протона.

Присоединение арильных заместителей в *мезо*-положения порфиринового макроцикла повышает энергию  $a_{2u}$  орбитали, так что  ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$ . В металлокомплексах с монотонно увеличивающейся электроотрицательностью металла в ряду  $Zn > Cu > Pd > Pt$  происходит последовательное понижение энергии  $a_{2u}$  орбитали. Для металлокомплекса с наименее электроотрицательным ионом металла  $Zn$ ТМПирП соотношение  $A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)]$  равно 0,33, а для  $Cu$ ТМПирП величина  $A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)]$  уменьшается до 0,24, что указывает на уменьшение расстройки  $a_{2u}$  и  $a_{1u}$  орбиталей, хотя  ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$ . Для  $Pd$ ТМПирП и  $Pt$ ТМПирП величина  $A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)]$  увеличивается и равна соответственно 0,41 и 0,62. Таким образом, расстройка верхних заполненных молекулярных  $a_{2u}$  и  $a_{1u}$  орбиталей для этих соединений увеличивается, однако в данном случае  ${}^1E(a_{2u}, e_g) > {}^1E(a_{1u}, e_g)$ . В ряду металлокомплексов  $Zn$ ТМПирП  $>$   $Cu$ ТМПирП  $>$   $Pd$ ТМПирП  $>$   $Pt$ ТМПирП максимум первого электронного перехода испытывает монотонное коротковолновое смещение (что также верно и для полосы  $Sore$ , поскольку  $E_B - E_Q \sim const$ )  $602 > 587 > 566 > 545$  нм. Напротив, переход от  $Zn$ ТМПирП к монодепротонированной форме НТМПирП сопровождается длинноволновым смещением  $Q(0,0)$  полосы

поглощения ( $602 > 627$  нм), в то время как значение соотношения  $A[Q(0,0)] / A[Q(1,0)]$  также увеличивается (от 0,33 до 0,63). Поэтому следует предположить, что в случае монодепротонированной формы  ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$ , а увеличение расстройки  $a_{2u}$  и  $a_{1u}$  орбиталей вызвано повышением энергии  $a_{2u}$  орбитали относительно ее величины у ZnTMПирП. Таким образом, анализ электронного спектра поглощения монодепротонированной формы НТМПирП на основе представлений четырехорбитальной модели Гоутермана показывает, что данное соединение может рассматриваться как квазиметаллокомплекс  $H_2TMПирП$ , в котором роль хелатированного иона металла играет протон, делокализованный по внутрициклической полости вследствие высокой скорости таутомерии [158, 343].

Рассмотрим фотофизические характеристики монодепротонированной формы НТМПирП (табл. 10.2). Известно, что при переходе от свободного основания к металлокомплексам квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{фл}$  уменьшается в 2–5 раз, а вероятность флуоресценции  $k_{фл}$  увеличивается примерно в 2 раза [163]. Так, несмотря на то, что из-за наличия эффективного внутримолекулярного канала тушения, обусловленного переносом заряда с макроцикла на пиридилные заместители [238], квантовый выход флуоресценции свободного основания  $H_2TMПирП$  изначально имеет невысокое значение ( $\Phi_{фл} = 0,044$  [238, 239]), величина квантового выхода флуоресценции у комплекса с Zn(II) уменьшается почти вдвое ( $\Phi_{фл} = 0,025$  [37]), а вероятность флуоресценции возрастает. Рассматривая монодепротонированную форму НТМПирП в одном ряду с металлокомплексами, следует отметить, что измеренные для нее значения квантового выхода флуоресценции и вероятности флуоресценции также следуют указанной закономерности для металлокомплексов (см. табл. 10.2). Величина  $\Phi_{фл}$  снижается до 0,038, а вероятность флуоресценции  $k_{фл}$  возрастает до  $3,62 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>. Очевидно, что уменьшение квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{фл}$  при таком существенном росте  $k_{фл}$  должно сопровождаться значительным возрастанием вероятностей безызлучательных каналов дезактивации (интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  и внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии). Действительно, суммарная вероятность этих процессов увеличивается в 5 раз по сравнению со свободным основанием и достигает значения  $9,16 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>. Для ZnTMПирП также наблюдается увеличение величины суммарной вероятности

безызлучательной дезактивации  $S_1$  состояния до  $7,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, дезактивация нижнего возбужденного  $S_1$  состояния монодепротонированной формы НТМПирП $\Gamma$  следует закономерностям дезактивации для ZnТМПирП, т. е. монодепротонированная форма НТМПирП $\Gamma$  также ведет себя подобно металлокомплексу [343].

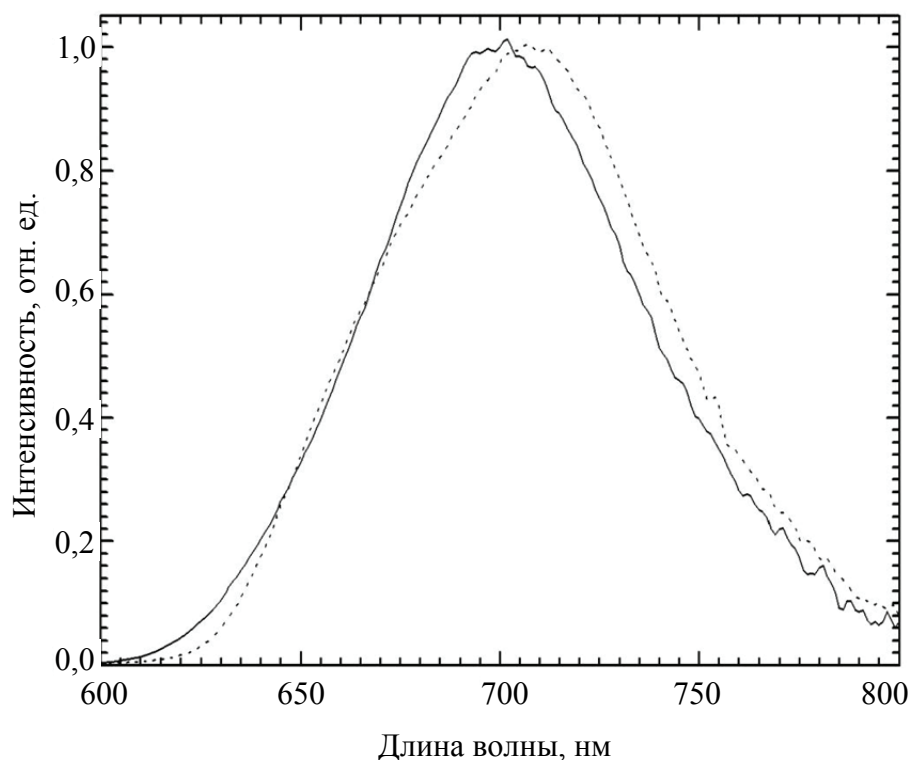


Рис. 10.2. Спектры флуоресценции монодепротонированной формы НТМПирП $\Gamma$  (сплошная линия) и свободного основания  $H_2$ ТМПирП (пунктирная линия).  $\lambda_{\text{возб}} = 580 \text{ нм}$

Таблица 10.2

**Фотофизические характеристики  $H_2$ ТМПирП, его монодепротонированной формы и комплекса с Zn(II) [37, 89, 158, 239, 343]**

Соединение	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм		$\tau_{\text{фл}}$ , нс	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$	$k_{\text{фл}}$ , $10^7 \text{ с}^{-1}$	$\Phi_T$	$k_{\text{икк}}$ , $10^8 \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{вк}}$ , $10^8 \text{ с}^{-1}$
	$Q(0,0)$	$Q(0,1)$						
$H_2$ ТМПирП	657	706	5,16	4,4	0,85	0,80	1,65	0,20
НТМПирП $\Gamma$	655	701	1,05	3,8	3,62	0,57	5,43	3,73
ZnТМПирП	626	666	1,30	2,5	1,92	0,90	6,92	0,58

Нижнее триплетное  $T_1$  состояние монодепротонированной формы НТМПирПГ эффективно тушится молекулярным кислородом с константой скорости  $1,87 \cdot 10^8 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ . Фотосенсибилизированное образование синглетного молекулярного кислорода было использовано для определения квантового выхода образования триплетных состояний ( $\Phi_T = \Phi_\Delta$ , [22]) и получено значение  $\Phi_T = 0,57 \pm 0,05$ . Данная величина несколько ниже значений, измеренных для свободного основания и его комплекса с Zn(II), у которых доля интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии в безызлучательной дезактивации  $S_1$  состояния составляет  $\sim 80\text{--}90\%$  [89, 239]. Очевидно, для монодепротонированной формы существенную роль играют процессы внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$  конверсии. Рассчитанная величина вероятности  $k_{\text{ВК}} = 3,73 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  показывает, что, действительно, внутренняя конверсия может успешно конкурировать с интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсией, для которой величина вероятности оказалась всего лишь вдвое выше ( $k_{\text{ИКК}} = 5,43 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ). В результате доля молекул, дезактивирующихся посредством внутренней конверсии, составляет  $\sim 0,4$ . Вместе с тем следует подчеркнуть, интеркомбинационная конверсия является главным каналом дезактивации  $S_1$  состояния, как и для металлокомплексов. Протон обладает наименьшей константой спин-орбитальной связи  $\zeta = 0,24 \text{ см}^{-1}$ , поэтому полученное значение  $\Phi_T = 0,57$  согласуется с тенденцией роста величины квантового выхода интеркомбинационной конверсии при увеличении порядкового номера хелатированного иона металла [259, 263].

Выполненный корреляционный анализ (рис. 10.3) показывает, что, действительно, падение величины квантового выхода образования триплетного состояния  $\Phi_T$  в ряду  $\text{PdTMПирП} > \text{ZnTMПирП} > \text{НТМПирПГ}$  полностью может быть объяснено уменьшением спин-орбитального взаимодействия при уменьшении величины константы спин-орбитальной связи  $\zeta$  хелатированного иона. Следует отметить, что при увеличении константы спин-орбитальной связи  $\zeta$  рост величины вероятности интеркомбинационной конверсии происходит главным образом за счет уменьшения вероятности внутренней конверсии.

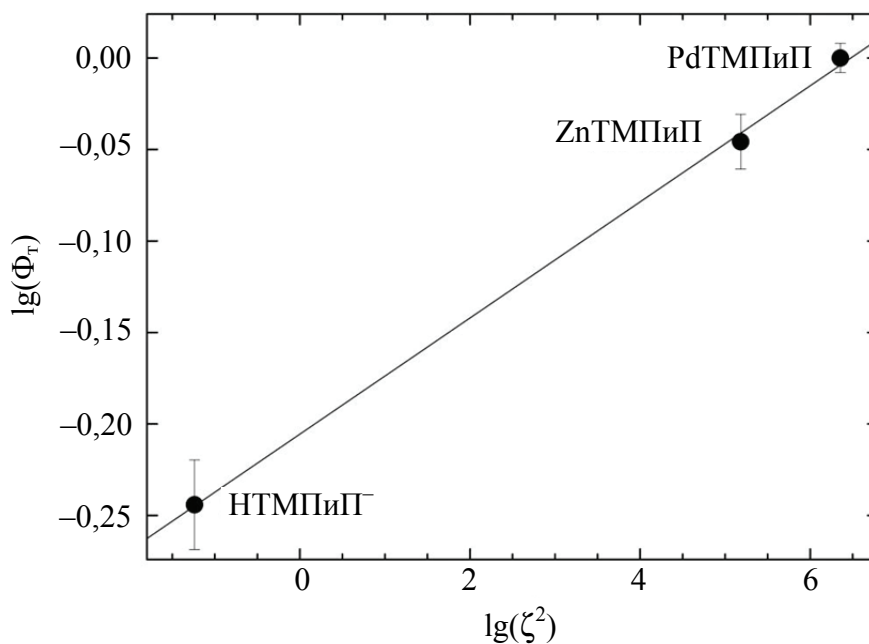


Рис. 10.3. Зависимость величины  $\Phi_T$  монодепротонированной формы HTMPiP<sup>-</sup> и металлокомплексов H<sub>2</sub>TMPiP с Zn(II) и Pd(II) от величины  $\zeta^2$  для хелатированного иона в двойных логарифмических координатах

Таким образом, вся совокупность полученных результатов позволяет сделать обоснованный вывод о том, что монодепротонированные формы порфиринов в растворах при комнатной температуре следует рассматривать как квазиметаллокомплексы, в которых в качестве хелатированного иона выступает протон, делокализованный по ядру тетрапиррольного макроцикла вследствие высокой скорости таутомерии.

## ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ. ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Молекулярный кислород является эффективным тушителем возбужденных синглетных и триплетных состояний органических молекул в конденсированной фазе [376, 377]. Процессы тушения возбужденных состояний органических молекул принято рассматривать как безызлучательные переходы между электронными состояниями столкновительного комплекса  $[M \dots O_2]$  (рисунок), который образуется в результате диффузионного контакта органической молекулы в возбужденном состоянии и молекулы кислорода в основном состоянии [376–378].

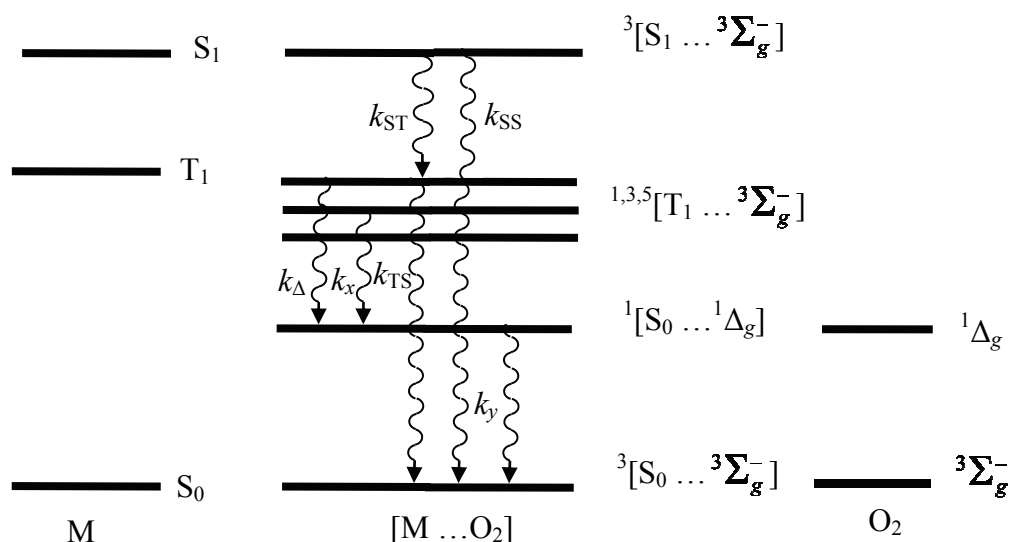
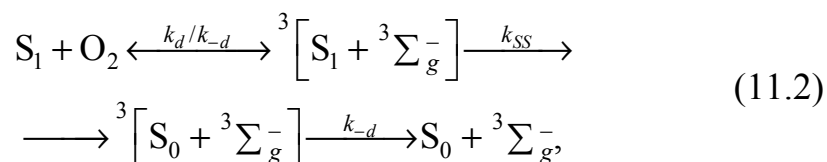
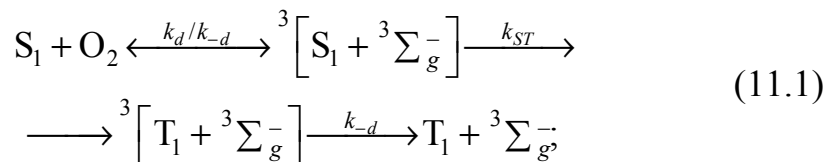


Схема энергетических уровней органической молекулы М, молекулы кислорода O<sub>2</sub> и их столкновительного комплекса



Учет особенностей электронной структуры тетрапиррольных соединений позволяет исключить возможность тушения синглетного  $S_1$  состояния молекулярным кислородом по нескольким из возможных каналов (см., например, [377]) и свести рассмотрение к двум из них:



где  $k_d$  и  $k_{-d}$  – константы скорости образования и распада столкновительного комплекса;  $k_{ST}$  и  $k_{SS}$  – константы скорости внутрикомплексных безызлучательных переходов, приводящих к усилению интеркомбинационной конверсии и заселению  $T_1$  состояния молекулы порфирина (11.1) и индуцированную молекулярным кислородом внутреннюю конверсию в молекуле порфирина (11.2).

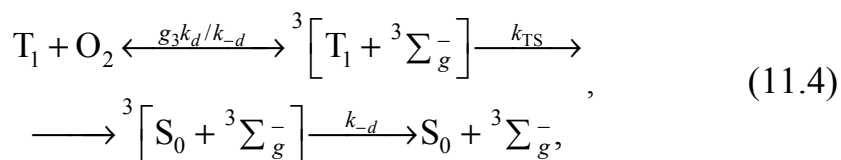
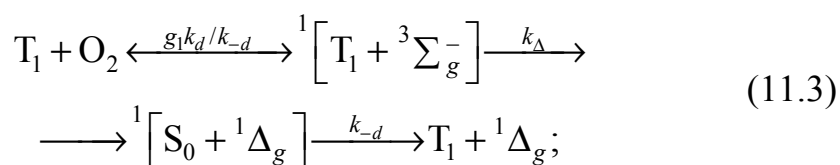
Процесс тушения флуоресценции тетрапиррольных молекул кислородом исследован достаточно детально [378–383]. Установлено, что тушение флуоресценции тетрапиррольных молекул происходит по механизму (11.1). Тушение контролируется диффузией, причем константа скорости тушения синглетных состояний кислородом  $k_S$  обратно пропорциональна величине  $\eta^{1/2}$ . Тушение синглетных состояний происходит на расстояниях, близких к сумме контактных радиусов реагентов (0,5–0,6 нм), однако для вязких растворов обнаружено, что тушение приобретает дистанционный характер. Вместе с тем отмечено, что при вязкости раствора  $<0,4$  мПа·с величина  $k_S$  пропорциональна вязкости.

Величина  $k_S$  обнаруживает существенную зависимость от молекулярной структуры. При введении в тетрапиррольный макроцикл заместителей, не оказывающих существенного влияния на величину потенциала окисления молекулы  $E_{ок}$ , наблюдается падение величины  $k_S$ . Данный факт объяснен ростом стерических препятствий для взаимодействия  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла с кислородом. Введение заместителей в ядро макроцикла свободного основания заметного влияния на константу скорости тушения не

оказывает. Введение в макроцикл заместителей, которые снижают (повышают) величину потенциала окисления молекулы, сопровождается ростом (падением) величины  $k_S$ . Например, при переходе от  $H_2OЭП$  к  $H_2ТФП$  величина  $E_{ок}$  увеличивается на 0,27 В, а величина  $k_S$  при этом уменьшается от  $1,15 \cdot 10^{10} (M \cdot c)^{-1}$  до  $0,87 \cdot 10^{10} (M \cdot c)^{-1}$  [383].

Обнаружено увеличение величины  $k_S$  при переходе от неполярных растворов (толуол) к растворам с относительно высокой полярностью (ацетонитрил) на ~15–40 % [383]. Данный факт интерпретирован как проявление донорно-акцепторных взаимодействий, реализующихся в столкновительном комплексе  $[M...O_2]$ : состояние с переносом заряда от молекулы порфирина к молекулярному кислороду стабилизируется при переходе к раствору с большей полярностью.

Суммарный спин  $s$  образующегося столкновительного комплекса между молекулой порфирина в возбужденном  $T_1$  состоянии и молекулой кислорода в основном состоянии  $^3\Sigma_g^-$  может быть равен 2, 1 или 0. Распад (диссоциация) квинтетного столкновительного комплекса  $^5[T_1...^3\Sigma_g^-]$  не сопровождается тушением, так как переходы в низкоэнергетические состояния комплекса запрещены по спину. Триплетные состояния порфирина будут тушиться, если образующийся столкновительный комплекс синглетный или триплетный  $^{1,3}[T_1...^3\Sigma_g^-]$ . Процессы, приводящие к тушению  $T_1$  состояния порфирина, могут быть представлены следующими схемами:



где  $g_1 = 1/9$  и  $g_3 = 1/3$  – спин-статистические факторы, определяющие вероятность образования начального состояния столкновительного

тельного комплекса с суммарным спином 0 и 1, соответственно;  $k_d$  и  $k_{-d}$  – константы скорости образования и распада столкновительного комплекса;  $k_\Delta$  и  $k_{TS}$  – константы скорости внутрикомплексных безызлучательных переходов, приводящих к тушению возбужденных триплетных состояний с заселением нижнего синглетного  $^1\Delta_g$  состояния молекулы кислорода (11.3), либо с образованием молекулы кислорода в основном триплетном состоянии  $^3\Sigma_g^-$  (11.4).

Константа скорости тушения триплетных состояний  $k_T$  чувствительна к изменениям характера периферического замещения макроцикла тетрапиррольной молекулы и варьируется в широких пределах:  $\sim 0,5\text{--}3,0 \cdot 10^9 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ . Прослеживается взаимосвязь между величиной  $k_T$  и степенью стерических препятствий для тушения, вносимых периферическими заместителями, аналогично случаю тушения флуоресценции [379]. Величина константы скорости тушения  $k_T$  обратно пропорциональна потенциалу окисления  $E_{ок}$  молекулы порфирина [384]. Величина константы скорости тушения  $k_T$  существенно зависит от вязкости среды, причем, как и в случае тушения флуоресценции, зависимость  $k_T$  от величины  $1/\eta$  носит немонотонный колоколообразный характер [380–382]. При этом отношение  $k_T/k_S$  близко к величине спин-статистического фактора  $g_1 = 1/9$  при малых вязкостях раствора, что свидетельствует о механизме тушения (11.3). Однако при увеличении вязкости ( $> 4\text{--}5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) величина отношения  $k_T/k_S$  возрастает до  $\sim 1/3$  [380, 381], причем рост величины отношения  $k_T/k_S$  обусловлен увеличением величины  $k_T$ . Предложено [382], что рост величины  $k_T$  при больших вязкостях обусловлен включением в процесс тушения интеркомбинационного перехода в столкновительном комплексе  $^3[T_1 + ^3\Sigma_g^-] \xrightarrow{k_x} ^1[S_0 + ^1\Delta_g]$  (см. рисунок).

В общем случае величина квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода  $\Phi_\Delta$  связана с величиной квантового выхода образования триплетных состояний  $\Phi_T$  (квантового выхода интеркомбинационной конверсии  $\Phi_{ИКК}$ ) соотношением  $\Phi_\Delta = f_\Delta^T \Phi_T$ , где  $f_\Delta^T$  представляет собой вероятность фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода в элементарном акте тушения [377]. Тушение триплетных состояний в тетрапиррольной молекуле по каналу (11.3)

должно приводить к фотосенсибилизированному образованию синглетного молекулярного кислорода со 100%-ной эффективностью, т. е.  $f_{\Delta}^T = 1$ , и, соответственно,  $\Phi_{\Delta} = \Phi_T$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что для большинства тетрапиррольных молекул соотношение  $\Phi_{\Delta} = \Phi_T$  в пределах погрешности измерений действительно выполняется [379, 384]. Вместе с тем отмечено, что для некоторых соединений величина  $\Phi_{\Delta}$  оказывается существенно меньше  $\Phi_T$ , что может быть расценено как одновременное тушение по каналам (11.3) и (11.4) [379, 384]. Предложено [382], что уменьшение величины  $f_{\Delta}^T$  может также быть вызвано интеркомбинационным переходом в столкновительном комплексе  $^1[S_0 + ^1\Delta_g] \xrightarrow{k_y} ^3[S_0 + ^3\Sigma_g^-]$ , который конкурирует с его диссоциацией (см. рисунок). Следует отметить, что величина  $f_{\Delta}^T$  может изменяться в зависимости от свойств микроокружения столкновительного комплекса (полярность среды, наличие специфических взаимодействий сенсибилизатора) [377–379, 385]. Однако в целом вопрос о том, каковы причины уменьшения величины  $f_{\Delta}^T$ , требует дальнейшего изучения.

Роль особенностей строения водорастворимых тетрапиррольных молекул, обусловленных наличием периферических ионизирующихся заместителей, в процессах тушения возбужденных состояний водорастворимых порфиринов молекулярным кислородом заслуживает отдельного рассмотрения [27, 28, 253]. Водорастворимые тетрапиррольные соединения активно исследуются в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Межмолекулярные взаимодействия ионизированных периферических заместителей играют существенную роль в определении фотодинамической эффективности сенсибилизатора. Так, для анионных порфиринов было показано, что их способность локализоваться в опухолях (тумотропность) зависит не только от природы тетрапиррольного макроцикла, но и от размера противоиона [18]. Для применения тетрапиррольных молекул в фотодинамической терапии важна не только тумотропность, но и эффективности тушения молекулярным кислородом возбужденных триплетных состояний и фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода. Особенности строения водорастворимых тетрапиррольных молекул могут привести к

отличиям в протекании процессов тушения по сравнению с их гидрофобными аналогами.

Из огромного количества работ по тушению возбужденных состояний тетрапиррольных молекул молекулярным кислородом всего несколько работ посвящено исследованию водорастворимых производных [349, 385–390]. В работе [388] представлен сравнительный анализ способности к фотосенсибилизированному образованию синглетного кислорода свободным основанием водорастворимого  $H_2TSP$ , его металлокомплексами и их соответствующими гидрофобными аналогами в толуольном растворе. Авторами был сделан вывод о том что, так же как и для гидрофобных тетрапиррольных соединений, квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода  $\Phi_\Delta$  определяется квантовым выходом интеркомбинационной конверсии в молекуле водорастворимого порфирина  $\Phi_T$ . Величина  $\Phi_\Delta$  слабо зависит от природы боковых заместителей водорастворимого порфирина, степени его ионизации и ковалентного связывания с аминокислотами [387]. Исследовано тушение возбужденных триплетных состояний водорастворимых порфиринов в составе комплексов с ДНК, поли- и олигонуклеотидами [385]. Показано, что в водном растворе  $f_\Delta^T = 1$ , а при комплексообразовании величина  $f_\Delta^T$  может изменяться от 0,5 до 1,0, в зависимости от типа связывания [385], при этом сами сайты связывания могут быть дифференцированы по величине константы скорости тушения триплетных состояний, которая отражает различную доступность макроцикла для кислорода. В ряде работ была показана важность учета агрегации водорастворимых порфиринов, которая приводит к падению величины  $\Phi_\Delta$  [349, 389, 390]. Взаимодействие с переносом заряда с молекулы сенсibilизатора на молекулярный кислород рассмотрено как одна из причин, которые могут привести к уменьшению величины  $f_\Delta^T$  за счет реализации дополнительного конкурирующего канала тушения [389].

Константа скорости тушения молекулярным кислородом триплетного состояния  $k_T$   $H_2TSP$  и  $H_2TMP$  при изменении вязкости ведет себя аномальным образом: с ростом вязкости величина  $k_T$  растет и достигает своего максимального значения ( $5,07 \cdot 10^9$  и  $2,28 \cdot 10^9$  (M·с)<sup>-1</sup> для  $H_2TSP$  и  $H_2TMP$ , соответственно) в наиболее вязком растворе ( $\eta = 2,39$  мПа·с) [27]. Аномальное поведение

зависимости константы скорости тушения от вязкости объясняется уменьшением константы скорости диссоциации столкновительного комплекса порфирин – кислород при росте вязкости раствора [27]. Обнаружено, что тушение диссоциированной и недиссоциированной форм водорастворимых порфиринов происходит с различной эффективностью, что объясняется изменениями в величине константы скорости внутрикомплексного перехода  $k_{TS}$ . При этом различие в величине  $k_{-d}$  для диссоциированной и недиссоциированной форм невелико. Вместе с тем, как величина  $k_{TS}$ , так и  $k_{-d}$  зависят от природы тетрапиррольной молекулы-сенсбилизатора. Отмечается, что константа скорости тушения  $k_T$  намного более чувствительна к изменениям констант скоростей внутрикомплексных переходов, чем величина квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода  $\Phi_\Delta$ . Таким образом, равновесие между диссоциированной и недиссоциированной формами водорастворимого порфирина может модулировать константу скорости внутрикомплексного перехода  $k_{TS}$  в столкновительном комплексе порфирин – кислород. Причина данного явления заключается, по-видимому, в возмущающем действии противоионов.

Тушение молекулярным кислородом флуоресценции имеет различную эффективность для диссоциированной и недиссоциированной форм порфирина [28]. Величина константы скорости тушения  $k_S$  для диссоциированной формы равна  $1,33 \cdot 10^{10} \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ , а для недиссоциированной формы она уменьшается до  $0,78 \cdot 10^{10} \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ . С ростом доли этанола в водно-этанольном растворе величина константы скорости тушения  $k_S$  вначале слабо увеличивается, а затем, когда происходит переход от диссоциированной к недиссоциированной форме, наблюдается довольно резкое уменьшение величины  $k_S$ .

Отношение констант скоростей тушения  $k_T/k_S$  растет с ростом вязкости, причем этот рост обусловлен главным образом увеличением величины  $k_T$ . При максимальной вязкости водно-этанольного раствора ( $\eta = 2,39 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) отношение  $k_T/k_S$  составляет  $\sim 4/9$ , что является предельным значением, когда тушение триплетных состояний происходит по двум ( $T_1 + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g$  и  $T_1 + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow S_0 + {}^3\Sigma_g^-$ ) каналам [27, 377, 382]. Тушение кислородом

флуоресценции как диссоциированной, так и недиссоциированной формы водорастворимых порфиринов осуществляется на расстояниях, близких к контактному [28], хотя рассчитанные радиусы тушения  $R_Q$  различны для диссоциированной и недиссоциированной форм. Разница в величинах радиуса тушения отражает различие в строении (размерах) сольватной оболочки периферических заместителей, что может привести к стерическим затруднениям для диффузионного контакта молекулы кислорода с сопряженной  $\pi$ -системой тетрапиррольного макроцикла. Меньшая величина радиуса тушения  $R_Q$  для недиссоциированной формы  $H_2TCFP$  объяснена тем, что сольватированная сульфогенильная группа с присоединенным противоионом более объемная, чем таковая для диссоциированной формы [28]. Таким образом, константа скорости тушения флуоресценции водорастворимых порфиринов молекулярным кислородом оказывается весьма чувствительной к состоянию ионизации периферических заместителей.

## **НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. КВАДРАТИЧНАЯ И КУБИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ**

Важнейшим отличием нелинейной оптики от классической является существование зависимости фотоиндуцированных процессов от интенсивности светового поля. В классической линейной оптике напряженность электрического вектора светового поля значительно меньше напряженности внутриатомного поля, поэтому отклонение молекулярной системы от равновесного состояния световым полем пренебрежимо мало, и характер отклика системы не зависит от величины поля. При нахождении молекулярной системы в поле световой волны в ней индуцируется электрическая поляризация. Макроскопическое соотношение между индуцированной поляризацией  $\vec{P}$  и приложенным электрическим полем  $\vec{E}$  световой волны с частотой  $\nu$  для среды может быть представлено в виде ряда по степеням электрического поля, в котором в качестве коэффициентов выступают нелинейные восприимчивости  $\chi^{(i)}$  [9]. Нелинейные восприимчивости являются в общем случае тензорными величинами, что определяет зависимость нелинейно-оптических свойств от симметрии данной молекулярной системы. Так, для систем, обладающих симметрией по отношению к операции инверсии, тензор нелинейной восприимчивости второго порядка  $\chi^{(2)} \equiv 0$ . Поэтому для них кубическая нелинейность, определяемая нелинейной восприимчивостью  $\chi^{(3)}$ , является нелинейностью низшего порядка, разрешенной в дипольном приближении. В отличие от нелинейно-оптических процессов второго порядка процессы третьего порядка разрешены для всех молекулярных систем [9].

Характерной особенностью нелинейно-оптических процессов, обусловленных восприимчивостью второго порядка  $\chi^{(2)}$ , является то, что они всегда приводят к изменениям частоты световой волны.



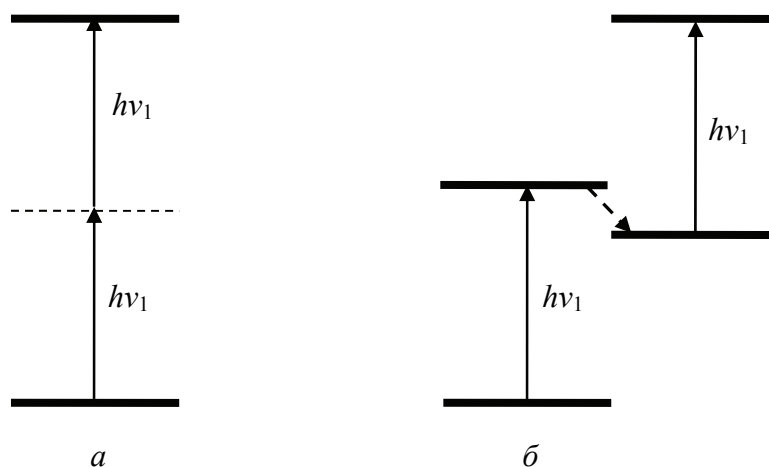
Наиболее известное нелинейно-оптическое явление второго порядка – генерация второй гармоники (ГВГ). В этом случае при выполнении условий фазового синхронизма оказывается возможным получить излучение на удвоенной частоте падающей световой волны:  $\nu_1 + \nu_1 = 2\nu_1$ . Эффективность такого преобразования весьма высока, и в ряде случаев можно осуществить полное преобразование основной частоты во вторую гармонику [9]. Следует отметить, что возрастающий интерес к новым органическим соединениям, обладающим квадратичной нелинейностью, обусловлен в первую очередь именно перспективами их использования для генерации второй гармоники. В случае, когда среда находится в поле двух световых волн с различными частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , можно получить генерацию суммарной  $\nu_1 + \nu_2$  или разностной частоты  $\nu_1 - \nu_2$ . Если же нелинейную среду при генерации разностной частоты поместить в оптический резонатор, то на выходе можно получить мощное световое поле с частотами  $\nu_3$  и / или  $\nu_2$  (в зависимости от коэффициентов отражения зеркал резонатора на этих частотах и условий фазового синхронизма). Такая система носит название оптического параметрического генератора. Большинство перестраиваемых лазерных источников света, особенно в ИК-области, построено именно с использованием принципа параметрической генерации.

В отличие от нелинейной восприимчивости второго порядка  $\chi^{(2)}$  кубическая нелинейная восприимчивость является величиной, зависящей от частоты света  $\chi^{(3)} = \chi^{(3)}(\nu)$ , и эта зависимость содержит в себе информацию о резонансных процессах в молекулярной системе. В силу этого нелинейную восприимчивость иногда записывают в виде суммы резонансного и нерезонансного термов  $\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{\text{нерез}} + \chi^{(3)}_{\text{рез}}$ . Резонансный характер восприимчивости  $\chi^{(3)}$  объясняет значительные различия в ее величинах, полученных с использованием разных экспериментальных подходов, поскольку в их основе лежит фундаментально различная природа нелинейности [9]. Для каждого из нелинейно-оптических явлений третьего порядка наиболее адекватно описание с помощью присущих ему величин и характеристик.

Нелинейно-оптические явления, обусловленные кубической восприимчивостью  $\chi^{(3)}$ , характеризуются большим разнообразием. Мы остановимся на наиболее важных из них. Одна группа явлений представляет собой процессы частотного преобразования световой

волны, падающей на среду. Аналогично случаю генерации второй гармоники в среде с квадратичной нелинейностью, в средах, обладающих кубической нелинейностью  $\chi^{(3)}$ , можно осуществить генерацию третьей гармоники  $3\nu$  падающей световой волны (ГТГ). Для этого необходимо обеспечить условия фазового синхронизма для трех фотонов частоты  $\nu$ .

В средах с кубической нелинейностью могут протекать процессы нелинейного поглощения, в результате которых заселяется реальное электронное состояние. При этом в элементарном акте поглощения одновременно участвуют два фотона, а явление носит название двухфотонного поглощения (рисунок, поз. *a*). Необходимо отметить, что это явление следует отличать от ступенчатого двухфотонного поглощения, когда при возбуждении мощным световым импульсом длительностью  $10^{-8}$  с и более молекулярная система способна поглотить фотон и затем, находясь в возбужденном электронном состоянии, испытать поглощение второго фотона (рисунок, поз. *б*). В этом случае в каждом элементарном акте поглощается один фотон. Поэтому двухфотонное поглощение иногда называют явлением одновременного двухфотонного поглощения, чтобы подчеркнуть его нелинейно-оптическую природу.



Энергетическая диаграмма:

*a* – двухфотонного поглощения;

*б* – ступенчатого двухфотонного поглощения

(штриховой линией обозначено виртуальное состояние;

штриховой стрелкой – безызлучательный внутримолекулярный релаксационный процесс, происходящий между последовательным поглощением двух фотонов)

Кубической нелинейностью также обусловлены вынужденное комбинационное, рэлеевское и бриллюэновское рассеяние, в результате которых происходит частотное преобразование падающей световой волны.

К другой группе относятся явления самовоздействия световой волны. В поле мощной световой волны с интенсивностью  $I$  среда с кубической нелинейностью способна изменить свой коэффициент преломления  $n$ . Как результат зависимости показателя преломления от интенсивности световой волны световой пучок испытывает изменения поперечного сечения, например, в случае, когда  $n_{\text{нл}} > 0$ , среда работает как собирающая линза, что приводит к самофокусировке светового пучка. Другое важное проявление кубических нелинейных эффектов – насыщающееся поглощение, при котором коэффициент поглощения зависит от интенсивности светового поля  $\alpha = \alpha(I)$ . Явление насыщающегося поглощения можно наблюдать, когда в поле мощной световой волны существенно уменьшается населенность того электронного состояния, из которого происходит поглощение за счет перехода молекулярной системы в другое, как правило, метастабильное состояние [9]. Использование двухфотонного поглощения позволяет расширить спектральные границы применения таких систем. Кроме того, появляется дополнительная возможность дискриминации между световыми импульсами различной длительности.

В силу высокой молекулярной симметрии тетрапиррольных соединений нелинейно-оптические свойства, обусловленные нелинейной восприимчивостью второго порядка  $\chi^{(2)}$ , для них проявляться не должны. Группы симметрии, к которым относятся тетрапиррольные молекулы, содержат операцию инверсии  $i$ , а для таких систем тензор нелинейной восприимчивости  $\chi^{(2)} \equiv 0$ . Однако для ряда случаев имеет место снижение молекулярной симметрии, которое снимает запрет для квадратичных нелинейных эффектов.

Во-первых, нарушение молекулярной симметрии может быть реализовано при приготовлении полимерных пленок, содержащих тетрапиррольные молекулы. Так, симметричные молекулы металлокомплексов фталоцианина М-Фц ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{VO}^{2+}$ ) в пленках Лэнгмюра – Блоджетт показали достаточно эффективную генерацию второй гармоники (ГВГ) [391, 392]. Авторы отмечают, что нелинейность второго порядка в этих соединениях индуцирована деформационными явлениями в процессе роста пленок и

ориентационными факторами, хотя возможны также вклады электрического квадрупольного и магнитного дипольного механизмов. Измеренная нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  для них составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-9}$  ед. СГСЭ. Генерация второй гармоники обнаружена также для поликристаллических пленок  $\text{Cu}^{2+}$ -Фц толщиной от 0,4 до 200 нм [393]. Максимальная величина квадратичной нелинейной восприимчивости  $\chi^{(2)}$  для таких систем составляет  $4,5 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ. Эта величина достаточно велика ( $\sim 1/4$  от значения  $\chi^{(2)}$  для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ ), что определенно указывает на отсутствие центра инверсии у молекул  $\text{Cu}^{2+}$ -Фц в пленках. И хотя сама деформация молекул, согласно данным рентгеноструктурного анализа, невелика, высокая эффективность ГВГ достигается благодаря резонансу частоты второй гармоники и электронного перехода в молекуле  $\text{Cu}^{2+}$ -Фц. Молекулы  $\text{Al}^{3+}$ -Фц, связанные в супрамолекулярные комплексы типа «лицом к лицу» посредством аксиального лигандирования ионами фтора ( $\text{Al}^{3+}$ -Фц·F)<sub>n</sub>, также обладают квадратичной нелинейностью [394].

Другой подход основывается на синтезе производных, которые содержат электронодонорные и электроноакцепторные группы на периферии тетрапиррольного макроцикла (англ. «push-pull molecules»). Наличие одной или нескольких таких групп и их несимметричное расположение приводит к значительным смещениям электронной плотности в сопряженной  $\pi$ -системе тетрапиррольного макроцикла, которые в конечном итоге приводят к снижению молекулярной симметрии молекулы [395]. Так, например, замена одной третбутильной группы на нитрогруппу в аннелированном бензольном кольце свободного основания тетратретбутилзамещенного фталоцианина приводит к значительной квадратичной нелинейности ( $\chi^{(2)} = 2-3 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ). Достаточно высокая эффективность ГВГ обнаружена также у  $\text{Ni}^{2+}$ -тетракумолфеноксифталоцианина в пленках Лэнгмюра – Блоджетт [396]. Зависимость величины квадратичной нелинейности от количества и взаимного расположения электронодонорных и электроноакцепторных групп в *para*-положениях фенильных колец исследована для молекул  $\text{H}_2\text{TФП}$  [397]. Показано, что максимальная нелинейность наблюдается в случае, когда группы  $\text{NH}_2$  и  $\text{NO}_2$  попарно находятся в фенильных группах соседних *мезо*-положений, промежуточная величина обнаружена для производного с одной  $\text{NO}_2$  и тремя  $\text{NH}_2$  группами, а наименьшая – для производного с одной  $\text{NH}_2$  и тремя  $\text{NO}_2$  группами.

Следует отметить, что измеренные для этих соединений величины нелинейно-оптического отклика оказались ниже, чем ожидалось для такого рода сопряженных систем. Данный факт предложено объяснить тем, что использованная техника индуцированной электрическим полем генерации второй гармоники чувствительна к внутримолекулярному переносу заряда в направлении постоянного дипольного момента молекулы, а в данном случае существенный перенос наблюдается в перпендикулярном направлении [397]. С другой стороны, сама величина взаимодействий с переносом заряда в 5,10,15,20-тетраарилпорфиринах относительно невелика из-за некопланарного взаимного расположения плоскостей макроцикла и арильных заместителей.

Работы по изучению нелинейно-оптических свойств 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с электронодонорными и электроноакцепторными группами получили дальнейшее развитие [398]. Результаты исследований позволили сделать заключение, что увеличение квадратичной оптической нелинейности может быть получено путем: 1) минимизации двугранного угла  $\theta$  между макроциклом и фенильными кольцами; 2) заменой гомоароматических фенильных колец на гетероциклические заместители, имеющие избыточный электронный заряд или его недостаток, такие, например, как пиррол и тетралин; 3) путем функционализации электрон-избыточных  $S_b$  положений донорными заместителями и / или электрон-дефицитных  $S_m$  положений акцептирующими группами.

Отмеченная выше роль сопряжения молекулярных фрагментов в определении величины квадратичной нелинейности исследована для семейства 5,15-диарил-10,20-этинилпорфиринов [399, 400]. Показана высокая степень сопряжения хромофоров с помощью этинильного спейсера, что вместе с использованием электронодонорных и электроноакцепторных заместителей позволило существенно усилить квадратичный нелинейно-оптический отклик системы. Также подчеркнута перспективность изучения мультипорфириновых ансамблей в качестве нелинейно-оптических систем. Структурные аспекты формирования таких сопряженных систем рассмотрены в [320, 401].

Ограничения по симметрии снимаются также у неплоских конформеров тетрапиррольных молекул, которые не имеют центра инверсии, и их можно рассматривать как перспективные молекулярные системы для генерации второй гармоники. Однако

нелинейно-оптические характеристики таких соединений до настоящего времени не изучались.

Как отмечено выше, кубическая нелинейность для большинства тетрапиррольных соединений является нелинейностью низшего порядка, разрешенной в дипольном приближении, поскольку нелинейно-оптические явления третьего порядка не имеют ограничений по симметрии. Тетрапиррольные соединения рассматриваются как один из наиболее перспективных классов молекул для создания нелинейно-оптических материалов с кубической нелинейностью [9]. Как и другие органические нелинейно-оптические материалы, они имеют существенное преимущество над неорганическими материалами, которое заключается в том, что время их отклика существенно меньше. Это позволяет их использовать при создании быстродействующих фотонных устройств. Кроме этого, разнообразие семейства тетрапиррольных молекул и относительная легкость изменения спектральных характеристик путем модификации периферических заместителей предоставляют возможности для создания семейства фотонных устройств для широкого спектрального диапазона. Следует отметить, что нелинейно-оптическими свойствами обладают также белковые системы, содержащие в качестве активных центров тетрапиррольные хромофоры. Исследование их нелинейно-оптических характеристик открывает перспективы для разработки новых методов исследования их структурно-функциональных параметров, новых методик терапии и медицинской диагностики.

Наибольшее внимание исследователей привлекли производные фталоцианина, тетрафенилпорфирина и тетрабензопорфирина, данные по нелинейным  $\chi^{(3)}$  восприимчивостям которых составляют подавляющее большинство из всех известных величин  $\chi^{(3)}$  для соединений тетрапиррольного ряда, в то время как для других производных сведения по кубической оптической нелинейности отрывочны [9]. Поэтому, к сожалению, только для некоторых производных имеется возможность проследить закономерности поведения кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  в зависимости от типа хелатированного иона металла и / или в ряду с последовательно изменяющимися периферическими заместителями.

Металлокомплексы фталоцианина обладают высокой температурной стабильностью, относительной легкостью и невысокой стоимостью получения, большим потенциалом структурной мо-

дификации, а также стабильностью при воздействии различных внешних факторов. Синтез металлокомплексов с более чем 70 металлами и модификация периферических заместителей предоставляют широкие возможности для создания систем со свойствами, необходимыми для различных применений.

Первое сообщение о кубической нелинейности производных фталоцианина относится к 1987 г., когда была обнаружена ГТГ в полимерных пленках, содержащих молекулы  $\text{Ga}^{3+}$ -Фц·Cl и  $\text{Al}^{3+}$ -Фц·F [402]. Величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  на длине волны 1064 нм составила для этих систем, соответственно, 2,5 и  $5,0 \cdot 10^{-11}$  ед. СГСЭ. Величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  существенно зависит от типа хелатированного иона металла. Образование металлокомплексов с  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  приводит к росту ее нерезонансной составляющей в 5 и 45 раз по сравнению со свободным основанием  $\text{H}_2\text{Фц}$ , для которого  $\chi^{(3)} = 4,4 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ [403]. Введение различных периферических заместителей в макроцикл оставляет такую тенденцию неизменной. Наибольшие величины  $\chi^{(3)}$  обнаруживают производные с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$ , что объяснено наличием у этих соединений низлежащих электронных состояний, локализованных на ионе металла [404]. Следует также отметить, что молекулы М-Фц характеризуются несколько большей величиной  $\chi^{(3)}$  по сравнению с незамещенными соединениями [404].

Влияние донорно-акцепторных периферических заместителей на величину кубической нелинейности исследовано для ряда металлокомплексов Фц ( $\text{M} = \text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) [404]. Авторы отметили слабую зависимость от типа хелатированного металла и природы заместителей. Только  $\text{VO}^{2+}$ -Фц( $\text{NH}_2$ )<sub>4</sub> обнаружил величину  $\chi^{(3)}$ , большую в 3–4 раза, чем у остальных производных, что было приписано особенностям стабилизации молекулярной структуры этого соединения благодаря наличию атома кислорода.

Кубическая нелинейность также была исследована для комплексов ионов лантаноидов с фталоцианинами состава 1 : 2 (М-(Фц)<sub>2</sub>) [404]. Для этих соединений величина кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  составляет  $5 \cdot 10^{-10}$ – $2 \cdot 10^{-9}$  ед. СГСЭ в зависимости от металла, монотонно убывая в ряду  $\text{Sc}^{3+}$ -Фц >  $\text{Yb}^{3+}$ -Фц >  $\text{Lu}^{3+}$ -Фц >>  $\text{Y}^{3+}$ -Фц >  $\text{Eu}^{3+}$ -Фц >  $\text{Gd}^{3+}$ -Фц >  $\text{Nd}^{3+}$ -Фц.

Измерение величины  $\chi^{(3)}$  сополимеров  $\text{Si}^{4+}$ -Фц с полиметилметакрилатом (ПММА) и диспергированных в пленках ПММА молекул

$\text{Si}^{4+}$ -Фц позволило установить роль взаимодействий хромофора с окружением в определении величины оптической нелинейности [9]. Для различных образцов были получены значения  $\chi^{(3)}$  в диапазоне  $1,04\text{--}9,5 \cdot 10^{-11}$  ед. СГСЭ. Авторами сделан вывод о существенной роли эффектов агрегации молекул  $\text{Si}^{4+}$ -Фц в определении величины нелинейной восприимчивости и временного отклика системы.

Также показано, что для кристаллических образцов производных фталоцианина величина нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}(\nu)$  и характер ее спектральной зависимости существенно зависят от типа полиморфной модификации молекулы [405].

Влияние расширения  $\pi$ -сопряженной системы на величину кубической нелинейности молекулы при переходе от фталоцианинов к нафталоцианинам было изучено для ряда металлокомплексов ( $M = \text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) [406]. Величины  $\chi^{(3)}$  для комплексов фталоцианина и нафталоцианина с одним и тем же металлом имеют близкие значения. Точно так же, как и для фталоцианинов наблюдается зависимость величины  $\chi^{(3)}$  от типа хелатированного атома металла и природы периферических заместителей. Авторы подчеркивают также существенное влияние аксиального лигандирования. Последнее свойство является общим для металлокомплексов фталоцианина и нафталоцианина: лигандированные формы Фц-L и Нц-L обладают большей величиной кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  по сравнению с нелигандированными формами. Следует отметить, что увеличение кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  обусловлено, по-видимому, неплоскостными искажениями тетрапиррольного макроцикла при присоединении лиганда.

Кубическая нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$  производных тетрафенилпорфирина для растворов в толуоле измерена методом вырожденного четырехволнового смешения на длине волны 532 нм [407]. Величина  $\chi^{(3)}$  составляет  $2,07$ ,  $2,0$  и  $1,21 \cdot 10^{-11}$  ед. СГСЭ для  $\text{H}_2\text{TФП}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ -ТФП и  $\text{Co}^{2+}$ -ТФП соответственно. Роль хелатированного атома металла здесь также очевидна, однако в отличие от молекул М-Фц, имеется тенденция к уменьшению величины  $\chi^{(3)}$  при переходе к металлокомплексам. При введении в *пара*-положение фенильных колец свободного основания  $\text{H}_2\text{TФП}$  и его металлокомплексов ( $M = \text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) алкильных заместителей ( $R = -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$ ) оптическая нелинейность соединений увеличивается [408].



Кубическая нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$  свободного основания  $H_2TФП$  в боросиликатной матрице несколько меньше и составляет  $4 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ [409]. Свободное основание 5,10,15,20-тетра-(3,4,5-триметоксифенил) порфирина в такой же матрице также обнаруживает значительную кубическую нелинейность [410, 411]. Авторы измерили сечения двухфотонного поглощения и сделали попытку отнесения наблюдаемого поглощения к переходам в определенные возбужденные состояния. Для ряда водорастворимых тетраарилпорфиринов было изучено влияние центрального иона металла и величины рН раствора на нелинейный коэффициент преломления  $n_{нл}$  и нелинейный коэффициент поглощения  $\alpha$  [412]. Обнаружено, что свободные основания обладают большим значением  $Im(\chi^{(3)})$ , чем их металлокомплексы, что коррелирует с данными [407].

На основании экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов для ряда 5,10,15,20-арилзамещенных металлокомплексов тетрабензопорфирина и порфина ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) показано, что нелинейно-оптический отклик молекулы пропорционален размеру сопряженной системы; введение электронодонорных заместителей в *para*-положение фенильных колец приводит к росту величины  $\chi^{(3)}$ ; величина  $\chi^{(3)}$  зависит от природы хелатированного иона металла, однако этот эффект выражен слабо [413]. Таким образом, следует ожидать высоких значений  $\chi^{(3)}$  для больших сопряженных молекулярных систем, содержащих электронодонорные и / или электроноакцепторные заместители.

Измеренная методом вырожденного четырехволнового смешения на длине волны 532 нм величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  для растворов тетрабензопорфирина и ряда его производных в тетрагидрофуране оказалась существенно выше, чем для производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина. Металлокомплексы 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирина (М-ТФТБП), содержащие в *para*-положениях фенильных колец электронодонорные группы, обнаружили высокие значения нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$ , причем максимальное значение  $2,8 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ было измерено у  $Zn^{2+}$ -тетра(4-диметиламинофенил)ТБП. Расширение  $\pi$ -сопряженной системы имеет в данном случае сильно выраженное влияние на величину  $\chi^{(3)}$  [414, 415].

Значительные величины кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  обнаружены у порфириновых олигомеров, в которых макроциклы связаны по *мезо*-положениям через бутадиеновый

мостики [416, 417]. Показано [418], что молекулярная восприимчивость, приведенная к количеству макроциклов в олигомере, увеличивается линейно с их числом. Авторами предложены механизмы усиления кубической нелинейности в конъюгированных порфириновых системах, которые основаны на двухфотонном резонансе с состояниями с переносом заряда. Для одного из исследованных олигомеров удельная молекулярная восприимчивость (на макроцикл) оказалась в 1000 раз выше, чем у исходной молекулы [419]. Результат указывает на существенную роль сопряжения макроциклов и формирования протяженной делокализованной системы в формировании кубической нелинейности системы. Изучено влияние увеличения длины олигомерных порфириновых систем и типа используемого спейсера на величину кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  [420]. Показано, что в олигомерных порфириновых системах насыщение усиления нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  с ростом длины цепи наступает значительно быстрее, чем в случае молекулярных систем с мономерами меньшего размера, и в некоторых случаях это может наблюдаться уже для димера или тримера.

Существенная роль межхромофорных взаимодействий в определении величины нелинейно-оптического отклика системы показана в [421], где были измерены величины  $\chi^{(3)}$  у бактериохлорина *a* в растворе и *in vivo* в составе светособирающих комплексов LH1 и LH2. В последнем случае, когда имеется существенное перекрытие макроциклов, величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  значительно возрастает.

Сечение двухфотонного поглощения нескольких производных тетрапиррольных молекул на отдельных длинах волн (на длине волны генерации используемых лазерных источников) опубликованы в работе [420]. Измеренные значения сечения оказались примерно одинаковы и равны  $\sim 1 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$ . За исключением спектра фотохимического действия гематопорфирина-IX в области полосы Soret при двухфотонном возбуждении [420], данные о спектральных характеристиках двухфотонного поглощения не приводились.

Таким образом, величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  для тетрапиррольных соединений варьируется в широких пределах (от  $\sim 1 \cdot 10^{-13}$  до  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ) в зависимости от молекулярной структуры и свойств микроокружения. Кроме того, как отмечено выше, резонансный характер кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}(\nu)$  обуславливает сильную зависимость измеряемой величины  $\chi^{(3)}$  от длины волны.

## ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Двухфотонное поглощение – это нелинейно-оптическое явление, при котором два фотона поглощаются одновременно, так что разность энергий конечного и начального электронных состояний (энергия оптического перехода) равна сумме энергий поглощенных фотонов  $E = h\nu_1 + h\nu_2$  (если оба фотона одинаковы,  $E = 2h\nu_1$ ). В отличие от однофотонного поглощения, в котором сечение процесса  $\sigma_1$  постоянно и не зависит от интенсивности светового потока, сечение двухфотонного перехода пропорционально интенсивности  $\sigma_2 I$ , а величина  $\sigma_2$  носит название сечения двухфотонного поглощения. Вероятность двухфотонного перехода с поглощением может быть выражена как  $1/2\sigma_2 I^2$ . Известно, что для многих органических молекул типичные значения сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2 \sim 10^{-48} - 10^{-52} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$ . В честь пионерских теоретических работ Марии Гепперт-Майер, в которых была показана возможность одновременного поглощения нескольких фотонов [422], величина сечения двухфотонного поглощения, равная  $1 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$ , получила название 1 Гепперт-Майер (ГМ).

Из-за малости величины сечения двухфотонного поглощения однофотонные процессы, как правило, доминируют. Существенной величины двухфотонное поглощение достигнет только при достаточно высоких значениях плотности мощности световой волны (рис. 13.1). При прохождении светового луча через среду, способную к двухфотонному поглощению, затухание интенсивности происходит по гиперболическому закону  $I/I_0 = 1 + \kappa_2 I_0 l$ ,

где коэффициент ослабления  $\kappa_2 = \frac{16\pi^3 \nu \text{Im}\chi^{(3)}}{cn}$ . Заметное ослаб-

ление падающего светового пучка после прохождения через среду, способную к двухфотонному поглощению, достигается при

интенсивностях  $\sim 10^6\text{--}10^8$  Вт/см<sup>2</sup> [423]. Такое малое поглощение измерить прямыми методами трудно, поэтому чаще используются не прямые методы, которые обладают большей чувствительностью. Самый распространенный из них – люминесцентный метод, когда детектируется люминесценция молекулярной системы (флуоресценция либо фосфоресценция) при двухфотонном возбуждении. В этом случае для наблюдения двухфотонных процессов достаточны интенсивности  $1\text{--}10^2$  Вт/см<sup>2</sup> [9, 423].

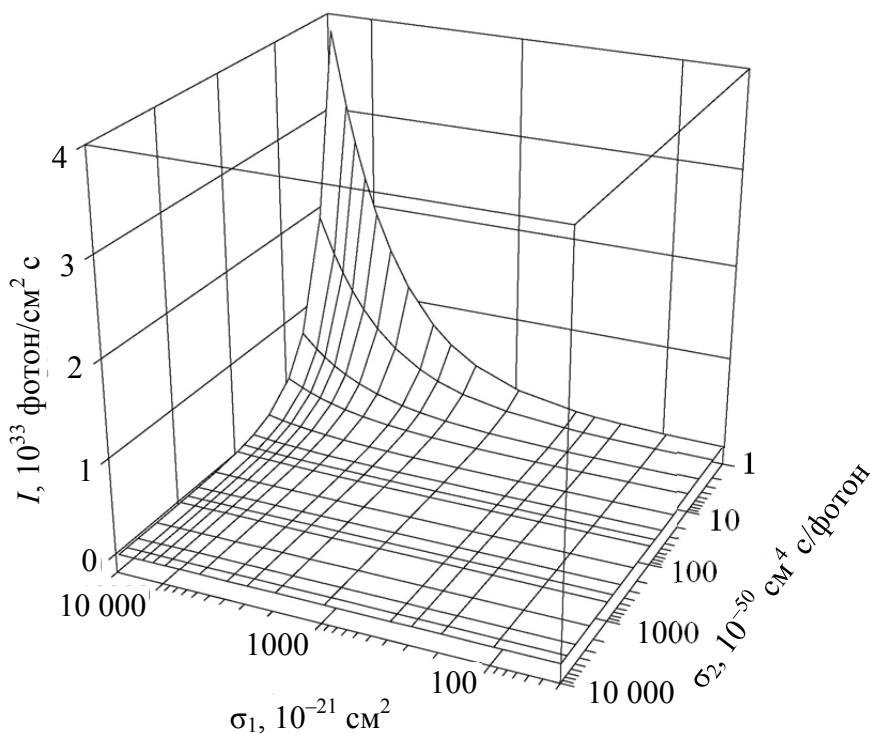


Рис. 13.1. Зависимость интенсивности светового потока, при которой достигается равная вероятность одно- и двухфотонного возбуждения молекулы, от сечений ее одно- ( $\sigma_1$ ) и двухфотонного ( $\sigma_2$ ) поглощения

Среди других не прямых методов следует отметить фотоакустическую спектроскопию, при которой регистрируется тепло, выделяющееся в ходе релаксационных процессов, сопровождающих двухфотонное поглощение. Существует еще ряд других методов, но они, как правило, имеют серьезные ограничения и могут применяться лишь к определенному кругу объектов [9].

Использование в качестве источников света импульсных лазеров с субпикосекундной длительностью импульсов позволяет

существенно усилить эффективность двухфотонного фотовозбуждения и таким образом облегчить регистрацию этого явления. Это обусловлено тем, что эффективность двухфотонного поглощения пропорциональна не квадрату от средней интенсивности  $\langle I(t) \rangle^2$ , а среднему от квадрата интенсивности  $\langle I(t)^2 \rangle$ , которые связаны соотношением  $\langle I(t)^2 \rangle = \frac{g}{f\tau} \langle I(t) \rangle^2$ , где  $g$  – безразмерный фактор,

определяемый формой импульса лазера (0,664 для гауссовой формы);  $f$  – частота повторения импульсов;  $\tau$  – длительность импульса.

У молекулярных систем, имеющих центр инверсии, электронные состояния разделяются на четные  $g$ , для волновой функции которых справедливо равенство  $\Psi_g(\vec{r}) = \Psi_g(-\vec{r})$ , и нечетные  $u$ , для которых  $\Psi_u(\vec{r}) = -\Psi_u(-\vec{r})$ . В этом случае правила отбора по симметрии в дипольном приближении для одно- и двухфотонных переходов являются альтернативными [9]. Для однофотонного поглощения разрешены переходы между состояниями с различной четностью ( $g \rightarrow u$  либо  $u \rightarrow g$ ), а для двухфотонного поглощения переходы разрешены, если начальное и конечное состояния имеют одинаковую четность ( $g \rightarrow g$  либо  $u \rightarrow u$ ). Для тетрапиррольных молекул, у которых основное состояние четное ( $A_g$  для свободных состояний с симметрией  $D_{2h}$  и  $A_{1g}$  для металлокомплексов, обладающих симметрией  $D_{4h}$ ), разрешенные двухфотонные переходы в поглощении возможны в состояния четной симметрии ( $g \rightarrow g$  переходы). Таким образом, двухфотонное поглощение может быть использовано для зондирования так называемых «темных» возбужденных состояний, которые невозможно заселить оптически с помощью однофотонного поглощения.

Вероятность двухфотонного перехода определяется взаимной ориентацией полей и дипольных моментов, которые входят в составной матричный элемент перехода, поэтому зависимость от поляризации световой волны имеет место даже в изотропных средах [423, 424]. Поляризационные свойства двухфотонного поглощения позволяют определить симметрию участвующих в переходе электронных состояний для ансамбля хаотически ориентированных молекул. Данное свойство двухфотонного поглощения – следствие того, что два фотона должны поглощаться одновременно, и, следовательно, от относительной поляризации двух фотонов будет зависеть сечение двухфотонного поглощения.

Спектры двухфотонного поглощения измерялись для различных классов тетрапиррольных соединений, поэтому представляется целесообразным обобщить данные по характеристикам двухфотонного поглощения этих классов, а затем выделить их сходные и отличительные черты.

Полосы поглощения в спектрах двухфотонного поглощения (ДФП) *мезо*-тетраарилзамещенных порфиринов в видимой области спектра соответствуют полосам в спектрах однофотонного поглощения, хотя они несколько уширены и сдвинуты ботохромно (рис. 13.2) [425, 426]. Сравнение интенсивности полос ДФП чисто электронного  $Q(0,0)$  перехода и ее колебательного  $Q(0,1)$  спутника показывает, что вибронная полоса поглощения существенно усилена по сравнению с полосой поглощения чисто электронного перехода. Так, для свободного основания тетрафенилпорфина ( $H_2TФП$ ) отношение интенсивностей полос в спектрах ДФП  $I_{Q(0,0)}/I_{Q(0,1)} \sim 2/10$ , в то время как соответствующее отношение для однофотонного поглощения составляет только около  $2/3$ .

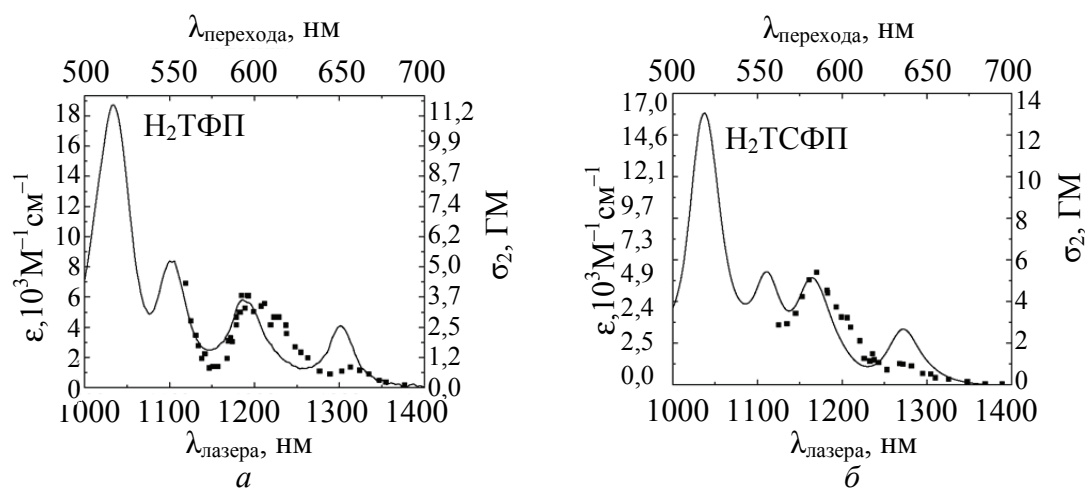


Рис. 13.2. Спектры двухфотонного поглощения (■) *мезо*-тетраарилзамещенных порфиринов в видимой области:  
*a* –  $H_2TФП$ ; *б* –  $H_2ТСФП$

(здесь и далее линией показаны однофотонные спектры поглощения)

Такое положение обусловлено тем, что для centrosymmetric молекулы тетраарилпорфирина двухфотонное поглощение в чисто электронное состояние запрещено правилами отбора по четности. Частично запрет может быть снят благодаря искажениям молекулярной симметрии из-за неполносимметричных колебаний и межмолекулярных взаимодействий с окружением в растворе

[423]. В данном случае нарушения симметрии имеют место при взаимодействии порфиринового макроцикла и четырех арильных заместителей. Двугранный угол  $\theta$  между плоскостями порфиринового макроцикла и арильных заместителей составляет  $\sim 61\text{--}82^\circ$  [178, 310–312]. Наряду с центрально-симметричной  $C_{2h}$  структурой молекулы  $H_2TФП$  квантовохимические расчеты методом CNDO/S указывают на существование  $C_2$  структуры, которая обладает практически такой же энергией, но не имеет центра инверсии [49]. Существование ряда конформеров у молекулы  $H_2TФП$  показано с помощью расчетов *ab initio* [427]. Авторы указывают, что конформеры различаются главным образом ориентацией фенильных колец ( $\theta = \pm 65\text{--}70^\circ$ ), а максимальная разница в энергии этих структур не превышает 1,4 ккал/моль. Таким образом, наличие двухфотонного поглощения в  $Q(0,0)$  состоянии однозначно указывает, что реальная симметрия молекул тетраарилпорфиринов в растворах ниже, чем  $D_{2h}$ . Величина сечения ДФП  $\sigma_2$  не превышает 1–6 ГМ во всей видимой области спектра [425].

Рост величины ДФП в вибронной полосе обусловлен взаимодействием между электронной и колебательной волновыми функциями. Несимметричные колебания приводят к тому, что результирующая вибронная волновая функция может быть четной  $\psi_i \chi_i = \Phi_g$ . В силу этого частично снимается запрет для ДФП в  $Q(0,1)$  состоянии. Следует отметить, что эта ситуация аналогична случаям для однофотонных переходов, когда запрет для электронного перехода частично снимается благодаря вибронному взаимодействию [423, 3]. Интенсивность такого перехода в ДФП ниже интенсивности для полностью разрешенного перехода в  $(\nu_{\text{кол}} / \nu_{\text{эл}})$  раз, где  $\nu_{\text{кол}}$  и  $\nu_{\text{эл}}$  – частоты молекулярных колебаний и электронного перехода, соответственно.

Характер спектров ДФП тетраарилпорфиринов в ближней УФ-области совершенно иной (рис. 13.3, а). Полоса в спектре ДФП не имеет аналога в спектре однофотонного поглощения [425, 426]. Существенно большая величина сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  и ее рост при сдвиге в коротковолновую область объясняется наличием разрешенных двухфотонных переходов. Измерения нестационарного  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения для ряда порфиринов, включая  $H_2TФП$  [428–430], не обнаруживают четкой полосы поглощения в этой спектральной области, наблюдается диффузная широкая полоса, интенсивность которой возрастает при сдвиге в коротковолновую область. Квантовохимические расчеты для молекул  $H_2TФП$

[425] и других тетрапиррольных соединений [357, 358, 431, 432] указывают, что выше  $B_x$  и  $B_y$  состояний (с коротковолновой стороны полосы Core) лежат нижние четные возбужденные состояния. Таким образом, в области 730–790 нм диффузный бесструктурный спектр ДФП в ближней УФ-области отнесен к ряду перекрывающихся разрешенных по четности  $g \rightarrow g$  переходов. Для молекулы  $H_2TФП$  нижними возбужденными четными состояниями являются  $1^1B_g$ ,  $2^1A_g$  и  $2^1B_g$  с энергией 28 600, 28 700 и 31 700  $см^{-1}$ , соответственно [425]. Максимальные величины сечения ДФП для тетраарилпорфиринов составляют 15–180 ГМ при изменении длины волны возбуждающего излучения в диапазонах 730–840 нм [425, 426, 433]. Сходный спектр ДФП наблюдается для свободного основания 5,15-дифенилпорфирина, у которого сечение ДФП  $\sigma_2 = 12$  ГМ на длине волны 750 нм [426, 434]. Введение ионизирующихся групп в *para*-положение арильных фрагментов, димеризация порфирина, варьирование полярности микроокружения в растворе и образование металлокомплексов ТФП ( $M = Ga(III), In(III), Tl(III), Sn(II), Pb(II)$ ) не вносит принципиальных изменений в процессы формирования спектров ДФП [410, 411, 426].

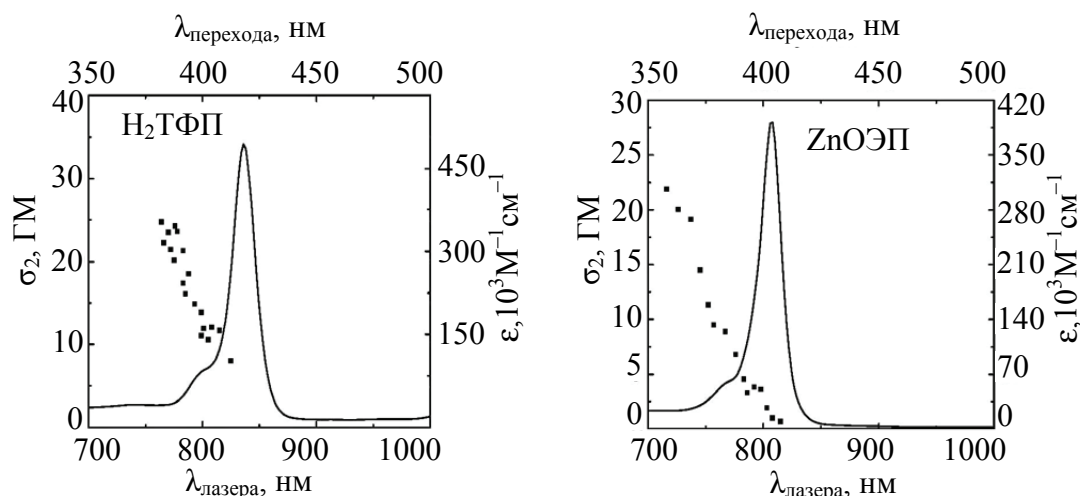


Рис. 13.3. Спектры двухфотонного поглощения (■) в УФ-области:  
*a* –  $H_2TФП$ ; *b* –  $ZnOЭП$

Следует отметить, что для двухфотонных переходов в ближней УФ-области спектра частота возбуждающего излучения близка к частоте первого электронного перехода, и имеет место резонансное усиление ДФП благодаря малой расстройке частот [435],



поэтому рост величины сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  достигается как снятием запрета на двухфотонный переход по четности, так и резонансным усилением. Очевидно, что максимум полосы ДФП у  $H_2TФП$  сдвинут в УФ-область спектра, что объясняет достаточно умеренную величину сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  в исследованной спектральной области [425, 426].

Характерные черты спектров ДФП других представителей тетрапиррольных соединений в целом аналогичны вышеописанным для молекул мезо-тетраарилпорфиринов [426]. Это согласуется с результатами квантовохимических расчетов  $Mg(II)$  комплексов порфина (П), тетраазапорфина (ТАП), тетрабензопорфина и фталоцианина (Фц) методом CNDO/S, которые показывают, что нижние возбужденные четные состояния симметрии  $^1A_{1g}$ ,  $^1B_{1g}$  и  $^1B_{2g}$  лежат в области  $B$  состояния [436]. Энергия этих состояний уменьшается в ряду  $Mg(II)П > Mg(II)ТАП > Mg(II)ТБП > Mg(II)Фц$ , так что для первого рассчитанное значение энергии оказывается больше, чем у  $B$  состояния, а у последних меньше. В эксперименте спектральные сдвиги для разрешенных по симметрии  $g \rightarrow g$  переходов в ближней УФ-области спектра оказываются небольшими, а наибольшие отличия наблюдаются в величине сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$ .

Так, для  $Zn(II)$  комплекса октаэтилпорфина ( $ZnOЭП$ ) в спектральной области 355–405 нм сечение двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  не превышает 25 ГМ [435]. Вместе с тем резкое падение величины  $\sigma_2$  в области полосы Core (рис. 13.3, б) свидетельствует о более строгом выполнении правила альтернативного запрета по четности, чем это имело место для мезо-тетраарилпорфиринов. Очевидно, алкильные заместители практически не оказывают влияния на симметрию  $\pi$ -электронной системы порфиринового макроцикла. Такая же картина наблюдается и для протопорфина-IX и гематопорфина-IX, у которых сечение двухфотонного поглощения в области полосы Core не превышает нескольких ГМ [437–439]. Высокие сечения ДФП (до 1000 ГМ в спектральной области 560–850 нм) для окисленной и восстановленной форм цитохрома *c* выделяются из общего ряда [440]. Следует отметить, что использованный авторами метод Z-скана является непрямым и, возможно, что доложенные величины  $\sigma_2$  завышены.

Переход к тетразапроизводным порфина также не меняет качественно наблюдаемую картину спектров ДФП [426, 441]. В видимой области спектра заметное двухфотонное поглощение наблюдается только для переходов в вибронные состояния, что указывает на выполнение правил альтернативного запрета. Наблюдаемая форма спектра ДФП в области разрешенных  $g \rightarrow g$  переходов формируется в результате резонансного усиления поглощения. Для нескольких производных ТАП была рассчитана форма  $g \rightarrow g$  полосы поглощения, свободная от фактора резонансного усиления [426, 441]. Полученные спектры ДФП являются суперпозицией как минимум двух электронных переходов  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$  и  ${}^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ , причем последний из них является, по видимому, доминирующим. Этот результат согласуется с данными квантовохимических расчетов, указывающими, что длинноволновые  $g \rightarrow g$  переходы имеют энергию 25 500 и 26 500  $\text{см}^{-1}$ , соответственно [442].

Для производных ТАП изучена зависимость величины сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  разрешенных по четности  $g \rightarrow g$  переходов молекулы от наличия молекулярных фрагментов с электронодонорными и / или акцепторными группами [426, 435]. Введение во все  $C_b$  положения тетрапиррольного макроцикла молекулы  $H_2$ ТАП фенильных групп, содержащих в *para*-положении атом Br или нитрогруппу  $NO_2$ , приводит к относительно небольшим спектральным сдвигам [443]. В то же время сечение двухфотонного поглощения в ряду  $H_2$ ТАП >  $H_2(4\text{-Br-}\Phi)_8$ ТАП >  $H_2(4\text{-NO}_2\text{-}\Phi)_8$ ТАП вырастает более чем на порядок. Величина сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  линейно увеличивается с ростом значения константы Гаммета  $\sigma_p$  для соответствующего заместителя (рис. 13.4) [441]. Авторы указывают, что измеренные значения сечения двухфотонного поглощения  $\sigma_2 \sim 10^3$  ГМ являются близкими к предельным для данного типа молекулярных структур в этом спектральном диапазоне.

Спектры ДФП бензопроизводных порфина (рис. 13.5) сохраняют те же характерные черты, что и в предыдущих случаях [426, 435]. Переход от свободного основания  $H_2$ ТБП к металлокомплексам и дополнительное замещение по метиновым мостикам качественно не изменяют наблюдаемой картины спектров ДФП.

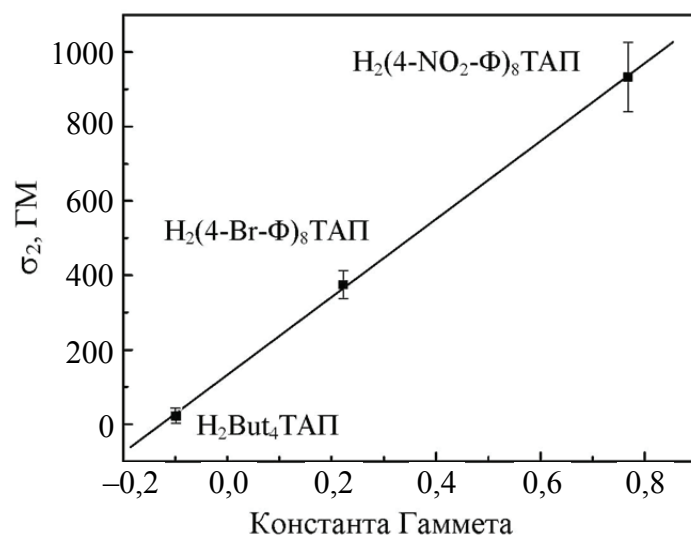


Рис. 13.4. Зависимость величины сечения ДФП для производных ТАП от значения константы Гаммета  $\sigma_{\text{п}}$  периферических заместителей

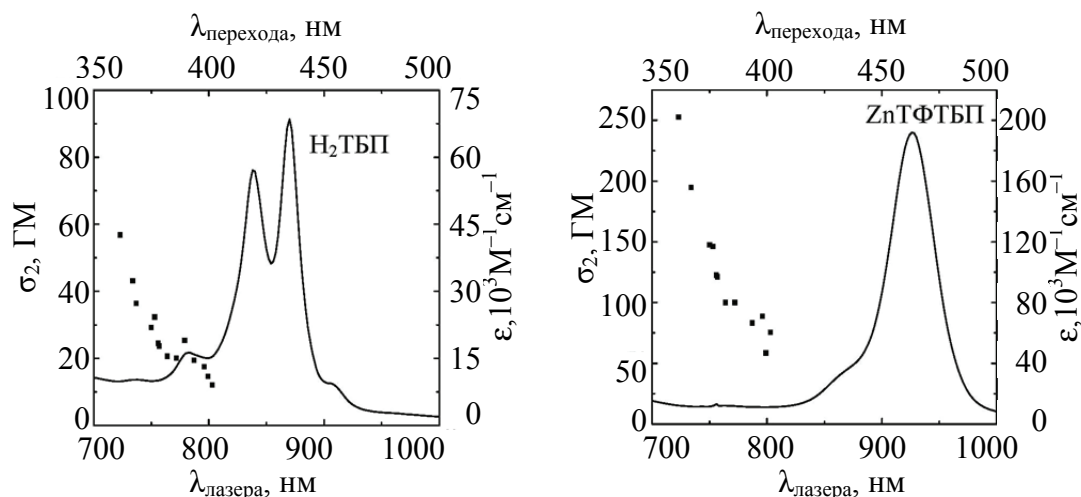


Рис. 13.5. Спектры двухфотонного поглощения (■) в УФ-области:  
*a* – H₂ТБП – тетрабензопорфин; *б* – ZnТФТБП – Zn-5,10,15,20-фенил-ТБП

Влияние на спектры ДФП гидрирования одного из пиррольных колец порфиринового макроцикла и перехода к дигидропроизводным исследовано для нескольких соединений [444–447]. В видимой области спектра спектры ДФП 7,8-дигидропорфина H₂ДГП (хлорина) и хлорофилла *a* имеют такой же вид, как и у молекул порфиринов [444, 445]. У H₂ДГП переход в чисто электронное состояние с малой величиной сечения двухфотонного поглощения ( $\sigma_2 \leq 1$  ГМ) сопровождается более интенсивной полосой

поглощения в вибронное состояние ( $\sigma_2 \sim 3$  ГМ) [445]. Полосы в спектрах ДФП хлорофилла *a* также обнаруживают соответствие с полосами однофотонного поглощения, а вибронная полоса имеет большую интенсивность, как и для 7,8-дигидропорфина [448].

В нескольких работах исследовано ДФП производных хлорина  $e_6$  [446, 447] и лекарственного препарата для фотодинамической терапии Фотолон, который является фармацевтической композицией хлорина  $e_6$  и поли-*N*-винилпирролидона в весовом соотношении 1 : 1. Сечение двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  в ближней УФ-области хлорина  $e_6$  и препарата Фотолон имеет умеренную величину  $\sim 40$ – $60$  ГМ. Увеличение интенсивности ДФП в области полосы *Sore* может быть отнесено к разрешенному двухфотонному переходу в состояния  $B_x$  и  $B_y$ , поскольку альтернативные правила отбора по четности, по-видимому, строго не выполняются. В целом спектр ДФП не совпадает со спектром однофотонного поглощения – в коротковолновой области полосы ДФП не имеют соответствия в спектрах однофотонного поглощения. Таким образом, двухфотонное поглощение молекул хлорина  $e_6$  обусловлено рядом перекрывающихся переходов различной ( $g \rightarrow u$  и  $g \rightarrow g$ ) природы, что приводит к образованию широкой бесструктурной полосы в спектре ДФП [447].

Как было отмечено в гл. 12, сопряжение макроциклов и образование протяженной делокализованной системы играют существенную роль в формировании кубической нелинейности системы. Изучены свойства двухфотонного поглощения димера 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)-бис-(Zn-10,20-бис(3,5-ди-третбутилфенил)5-тригексилсилил-этинил) порфирина) (рис. 13.6), в котором высокая степень сопряжения макроциклов обеспечивается связыванием по *мезо*-положениям посредством бутадиинового спейсера [449, 450]. В результате образования димера сечение двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  выросло в 400 раз по сравнению с исходной мономерной молекулой порфирина и составляет 6000 ГМ на длине волны 780 нм [449]. Возрастание сечения ДФП авторы объясняют длинноволновым смещением первого электронного перехода, который индуцируется  $\pi$ -сопряжением и усилением вероятности переходов из первого возбужденного состояния, что в результате приводит к условиям, близким к условиям двойного резонанса. Данный успех был развит в последующих работах, в которых изучают влияние типа используемого спейсера на величину сечения ДФП [450].

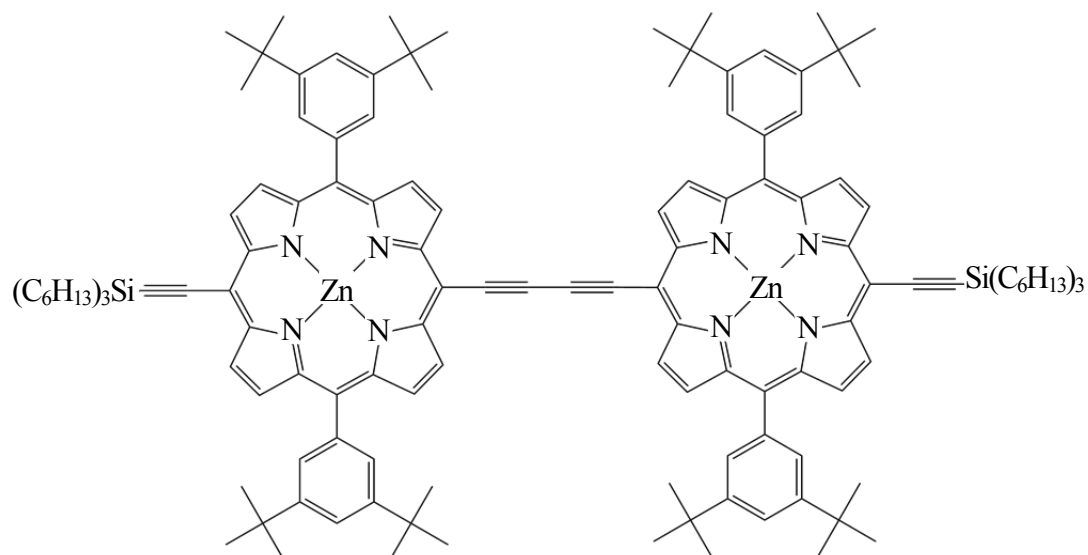


Рис. 13.6. Структура димера 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)-бис-(Zn-10,20-бис-(3,5-ди-третбутилфенил)-15-тригексилсилилэтинил) порфирина

В результате исследований спектров ДФП шести димерных молекул Zn(II)-порфиринов в области 820–890 нм получена величина  $\sigma_2 = 0,3–1,0 \cdot 10^4$  ГМ. Отмечено, что максимум в спектре ДФП у всех исследованных молекул не совпадает с положением полосы Core. Этот факт указывает на высокую степень  $\pi$ -сопряжения макроциклов, обеспечивающую существование центра инверсии у димеров. Авторами сделано отнесение заселяющегося в результате ДФП конечного электронного состояния к симметрии  $A_g$ . Совместное использование связывания макроциклов через бутадиновый спейсер и эффектов экстралигандирования позволило получить димеры и тетрамеры порфиринов, обладающие высоким сечением двухфотонного поглощения [451]. Авторы подчеркивают, что для обеспечения высокого сечения ДФП необходима копланарная ориентация порфириновых макроциклов, обеспечивающая формирование большой  $\pi$ -сопряженной системы. Использование свободных оснований порфиринов и их Zn-комплексов, имеющих различные окислительно-восстановительные свойства, позволило получить молекулярные структуры симметричного ( $D$ - $\pi$ - $D$  или  $A$ - $\pi$ - $A$ ) и асимметричного ( $D$ - $\pi$ - $A$ ) типов. Максимальные величины сечения ДФП составили 7600 ГМ и 1800 ГМ для тетрамерных и димерных молекул, соответственно [451].

В отдельную группу выделяются работы по исследованию двухфотонного поглощения замещенных порфиринов, когда к

тетрапиррольному макроциклу присоединен молекулярный фрагмент, который сам обладает высоким сечением двухфотонного поглощения [434, 452]. В качестве заместителя, обладающего высоким поглощением при двухфотонном возбуждении в области 760–810 нм, использовался 4-дифениламино-4'-стильбен, для которого выполняются условия эффективного переноса энергии на порфириновый макроцикл. Трифениламиногруппа, имеющаяся в составе заместителей, является сильным акцептором электрона и обеспечивает высокое сечение двухфотонного поглощения в  $\pi$ -сопряженных симметричных и асимметричных органических соединениях [434]. Варьирование типа спейсера позволяет управлять степенью  $\pi$ -сопряжения тетрапиррольного макроцикла и заместителя и таким образом изменять нелинейно-оптический отклик молекулы [452]. Следует отметить, что выполненные авторами квантово-химические расчеты указывают, что этинильный спейсер обеспечивает практически полное сопряжение заместителя и макроцикла, что создает оптимальные условия для эффективной электронной коммуникации между макроциклом и заместителем. Переход от молекулы порфирина, в которой 4-дифениламино-4'-стильбен связан с порфириновым макроциклом по *мезо*-положению через C–C связь ( $\sigma_2 = 110$  ГМ) к соединениям, имеющим этинильный и этинильный спейсеры, приводит к увеличению сечения двухфотонного поглощения до 450 и 520 ГМ, соответственно [452], а использование заместителей с более высоким собственным сечением двухфотонного поглощения позволяет достичь величины  $\sigma_2 = 880$  ГМ.

Дальнейшим развитием данного направления в создании новых порфириновых систем с высоким сечением двухфотонного поглощения является синтез дендримерных соединений, ядром которых выступает тетрапиррольная молекула [452, 453]. Дендримерная оболочка может функционировать как эффективная светособирающая антенна, а увеличение числа присоединенных к ядру дендронов и переход к дендримерам более высокого поколения увеличивают эффективность переноса энергии на порфириновое ядро [13]. Использование в качестве дендронов молекул, обладающих кубической оптической нелинейностью  $\chi^{(3)}$ , позволяет создать дендримеры с высоким сечением двухфотонного поглощения. Так, дендример нулевого поколения G-0 (*мезо*-тетра-(4-дифениламино-4'-стильбен) порфирин) (рис. 13.7) имеет сечение двухфотонного поглощения  $\sigma_2 = 740$  ГМ [452].

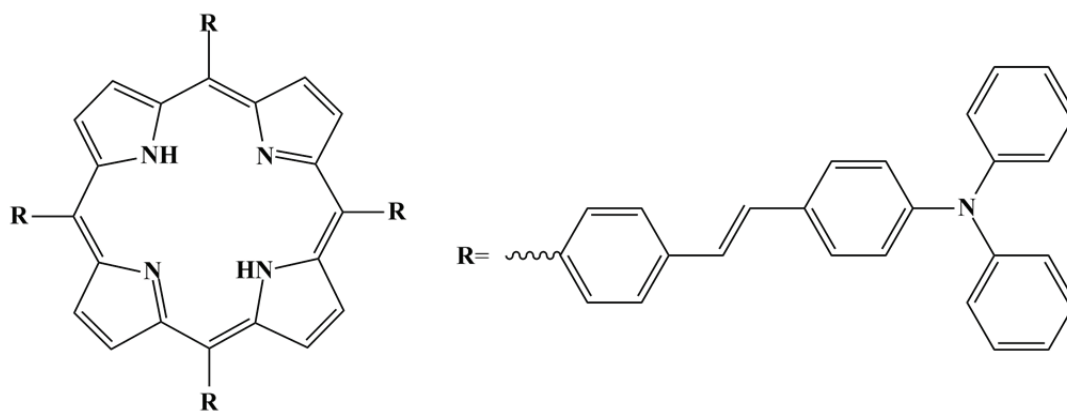


Рис. 13.7. Структура дендримера нулевого поколения **G-0** (5,10,15,20-тетра-(4-дифениламино-4'-стильбен) порфирина)

По сравнению с исходной молекулой порфирина, имеющей один 4-дифениламино-4'-стильбеновый заместитель ( $\sigma_2 = 110$  ГМ) и три фенильных фрагмента в остальных *мезо*-положениях, величина  $\sigma_2$  увеличивается почти в 7 раз, указывая на высокую эффективность переноса энергии. Для дендримера нулевого поколения **G-0** с восемью дендронами [453], каждый из которых обладает сечением ДФП  $\sigma_2 = 8100$  ГМ, эффективность одно- и двухфотонного возбуждения оказывается сравнимой.

Переходя к анализу перспектив использования двухфотонного поглощения тетрапиррольных соединений, прежде всего необходимо отметить фотодинамическую терапию, которая, как известно, может применяться только к ограниченному числу заболеваний из-за лимитированной глубины проникновения света в биологические ткани. В силу этих причин увеличение глубины фотодинамического воздействия рассматривается как один из важнейших факторов увеличения эффективности метода фотодинамической терапии в клинической практике. Наряду с синтезом новых соединений, имеющих интенсивную полосу поглощения, сдвинутую в ближнюю ИК-область [8, 454], применение двухфотонного возбуждения представляет собой альтернативную возможность решения проблемы [434]. В этом случае длина волны лазерного излучения, используемого для фотовозбуждения, равна удвоенной длине волны рабочего электронного перехода. Как было показано выше, наличие у тетрапиррольных молекул полос двухфотонного поглощения с большой величиной  $\sigma_2$  в ближней УФ-области спектра ( $\sim 350\text{--}400$  нм) позволяет в полной мере использовать возможность двухфотонного фотовозбуждения в «окне прозрачности» биологических тканей.

Предложена схема использования двухфотонного возбуждения тетрапиррольных сенсibilизаторов с заселением одного из высоколежащих возбужденных состояний для фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода (рис. 13.8) [434]. После фотовозбуждения тетрапиррольной молекулы в ходе процессов безызлучательной релаксации (внутренней конверсии) заселяется нижнее синглетное  $S_1$  состояние, а далее процессы происходят аналогично случаю фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода при однофотонном возбуждении. Следует отметить, что идея о возможности использования двухфотонного возбуждения была высказана в середине 90-х гг. прошлого столетия. Однако перспектива практического применения двухфотонного возбуждения была расценена как маловероятная из-за очень низкой эффективности двухфотонного поглощения, поскольку предлагалось использовать возбуждение в длинноволновую полосу поглощения, т. е. в канале  $S_0 \rightarrow S_1$  [416]. Новизна предложенной схемы заключается в том, что при фотовозбуждении заселяется одно из высоколежащих четных состояний  $S_i(g)$ , поглощение в которое разрешено в дипольном приближении. Для свободных оснований тетрапиррольных соединений, например,  $i > 4$ , т. е. это будут переходы  $S_0 \rightarrow S_5$ ,  $S_0 \rightarrow S_6$  и т. д.

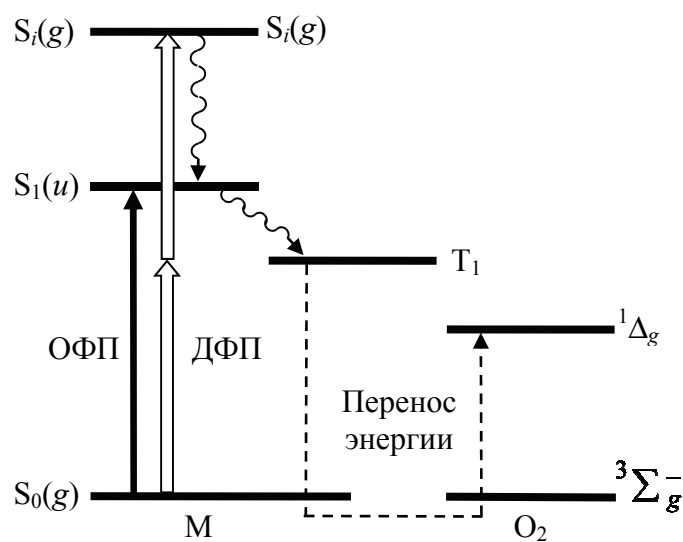


Рис. 13.8. Схема сенсibilизированного образования синглетного молекулярного кислорода при одно- (черная стрелка) и двухфотонном (белая стрелка) возбуждении тетрапиррольной молекулы-сенсibilизатора



На рис. 13.9, а представлены спектры  ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  фосфоресценции молекулярного кислорода при двухфотонном и однофотонном возбуждении 5-(4-дифениламино-4'-стильбен),10,15,20-фенилпорфирина (квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода  $\Phi_\Delta = 0,75 \pm 0,07$ ) в уравновешенном с воздухом толуольном растворе [434]. Для однофотонного возбуждения использовалось излучение с длиной волны 390 нм, а при двухфотонном возбуждении – 780 нм. В отдельных экспериментах показано строгое выполнение линейной зависимости интенсивности сигнала  ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  фосфоресценции от плотности мощности фотозвозбуждения для однофотонного возбуждения. При двухфотонном возбуждении было установлено, что зависимость носит квадратичный характер: при аппроксимации экспериментальной зависимости функцией вида  $I = aP^n$  получено значение  $n = 2,1 \pm 0,1$  (рис. 13.9, б). Величина сечения  $\sigma_2$  порфирина-сенсбилизатора на длине волны 780 нм составляла  $80 \pm 10$  ГМ. Позднее фотосенсибилизированное образование синглетного молекулярного кислорода было продемонстрировано при двухфотонном возбуждении водорастворимого 5,10,15,20-тетра (4-N-метилпиридил) порфирина [433], хлорина  $e_6$  и созданного на его основе препарата Фотолон [446, 447].

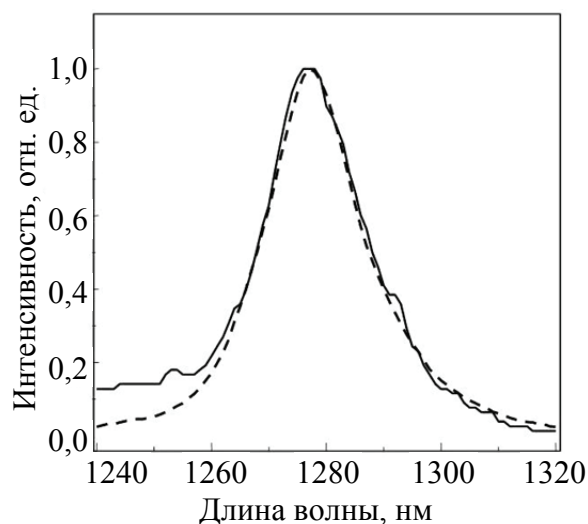


Рис. 13.9. Спектры  ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  фосфоресценции молекулярного кислорода при двухфотонном (—) и однофотонном (- - -) возбуждении 5-(4-дифениламино-4'-стильбен)-10,15,20-фенилпорфирина в толуоле

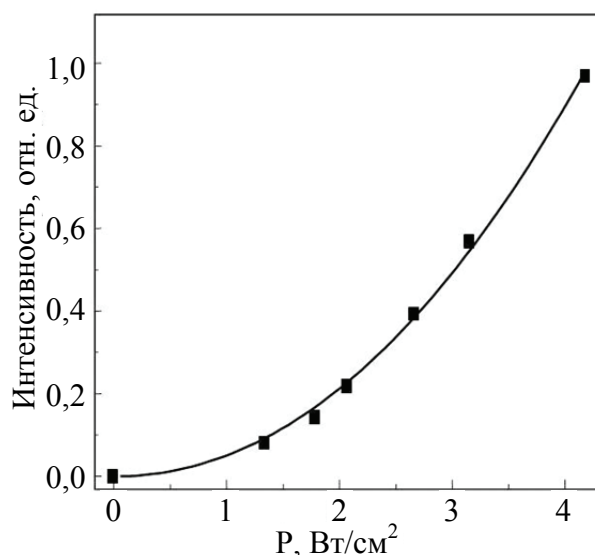


Рис. 13.10. Зависимость интенсивности  ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$  фосфоресценции молекулярного кислорода от мощности двухфотонного (■) возбуждения: линия – аппроксимация функцией  $I = aP^n$ ,  $n = 2,1 \pm 0,1$

С точки зрения структуры потенциальных фотосенсибилизаторов для двухфотонного возбуждения представляется перспективной модификация тетрапиррольного макроцикла путем присоединения одного или нескольких заместителей, которые сами обладают большим сечением двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  [452, 453]. В этом случае заместители работают как светособирающая антенна. Наиболее обещающим в этом направлении является синтез дендримерных систем, у которых ядром является тетрапиррольный макроцикл, а дендроны представляют собой молекулы с высоким сечением двухфотонного поглощения [452, 453]. Внедрение порфирина в дендримерную оболочку и модификация боковых заместителей (дендронов) может решить проблему растворимости тетрапиррольного сенсibilизатора в водной среде и обеспечить его эффективный транспорт и накопление в опухолевых тканях.

К настоящему времени в мире прошли клинические испытания более 10 фотосенсибилизаторов [8]. Вызывает значительный интерес изучение способности к фотосенсибилизированному образованию синглетного молекулярного кислорода при двухфотонном возбуждении у промышленно выпускаемых препаратов. В литературе доложены результаты исследований двухфотонного поглощения препаратов Фотолон [446, 447] и Verteporfin® (Visudyne™) [439, 455], протопорфирина-IX [438], Al-фталоцианина [456]. Полученные зна-

чения сечения двухфотонного поглощения не превышают 100 ГМ, что недостаточно для широкого применения двухфотонного фотозвозбуждения. Однако в целом можно говорить о перспективности применения двухфотонного возбуждения в ФДТ, которое не является альтернативой обычному способу фотозвозбуждения и должно рассматриваться как параллельный подход, который следует применять в тех случаях, когда невозможно обеспечить требуемый фотодинамический эффект из-за ограничений, налагаемых однофотонным возбуждением.

Другим важным применением двухфотонного поглощения является двухфотонная лазерная сканирующая микроскопия – форма лазерной сканирующей микроскопии, которая использует для фотозвозбуждения люминесценции исследуемых объектов двухфотонное поглощение. Это динамично развивающееся научное направление в исследовании свойств биологических объектов, зарекомендовавшее себя как лучший неинвазивный метод люминесцентной микроскопии в тканях *in vitro* и *in vivo* [457, 458]. Преимущества метода базируются на свойствах двухфотонного способа фотозвозбуждения: пространственной локализации фотозвозбуждения ( $V_{\text{возб}} \sim 1 \text{ мкм}^3$  и менее) и расширенном диапазоне длин волн для фотозвозбуждения эндогенных и экзогенных люминофоров. Первое свойство ограничивает область фотозвозбуждения фокальной плоскостью и обеспечивает возможность формирования изображения с пространственным разрешением (3D-разрешением). Все испускаемые после фотозвозбуждения образца фотоны формируют полезный сигнал, поэтому паразитный фоновый сигнал практически отсутствует.

При оптической записи информации применение двухфотонного поглощения позволяет локализовать запись бита в малом объеме благодаря квадратичному характеру зависимости вероятности фотозвозбуждения от интенсивности света [459]. Это дает основания для реализации архитектуры 3D-адресации. Известно, что при 2D-адресации плотность записи лимитируется величиной  $\sim \lambda^{-2}$ , где  $\lambda$  – длина волны света, что дает предельную плотность записи около  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>. В случае 3D-адресации плотность записи пропорциональна  $\sim \lambda^{-3}$ , что позволяет достичь плотности  $10^{12}$  бит/см<sup>3</sup>. 3D-адресация теоретически позволяет записать на три порядка больше данных в том же объеме по сравнению с используемой в настоящее время в CD дисках 2D-адресации.

Практически ряд ограничений снижает эту цифру до 100–300, что тем не менее является впечатляющим преимуществом. Следует отметить, что использование 3D-адресации на основе двухфотонного поглощения делает возможным организацию параллельного доступа к данным, увеличивая тем самым скорость записи / считывания и полосу пропускания шины данных. Тетрапиррольные молекулы можно рассматривать в качестве перспективных систем для создания прототипов систем записи информации с 3D-адресацией [460]. Экспериментально показана возможность выжигания провалов в спектрах поглощения и спектральной модуляции в спектрах люминесценции 7,8-дигидропорфина и Si(IV)-нафталоцианина при двухфотонном возбуждении при низких температурах [445, 460].

Двухфотонное поглощение порфиринов может быть использовано при создании нелинейных оптических фильтров, а возможность возбуждения флуоресценции в видимой области спектра при двухфотонном возбуждении излучением ИК-диапазона дает основания для создания визуализаторов ИК-излучения [461].

## **ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ. ЧЕТНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ**

Тетрапиррольные молекулы обладают достаточно большим энергетическим зазором ( $\sim 6500\text{--}7500\text{ см}^{-1}$ ) между  $Q$  и  $B$  электронными состояниями. Следовало ожидать, что высоколежащие  $B$  электронные состояния (дважды вырожденное  $S_2$  состояние для металлокомплексов либо  $S_3$  и  $S_4$  состояния для свободных оснований), оптические переходы в которые разрешены правилами отбора в дипольном приближении ( $\epsilon_{\text{Core}} \sim 2 \cdot 10^5\text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и более), будут обладать большими значениями вероятности излучательной дезактивации в основное состояние. Следовательно, должны наблюдаться излучательные ( $S_2 \rightarrow S_0$  для металлокомплексов и  $S_{3,4} \rightarrow S_0$  для свободных оснований) переходы со спектрами флуоресценции, расположенными в области 400–500 нм. Были предприняты многочисленные экспериментальные исследования флуоресценции из верхних возбужденных состояний, так называемой синей флуоресценции тетрапиррольных соединений [462–473]. Оказалось, что далеко не все тетрапиррольные соединения обладают флуоресценцией из верхних возбужденных состояний, причем квантовый выход свечения оказался очень малым и за несколькими исключениями составляет  $\sim 10^{-3}\text{--}10^{-5}$  [163]. Значительные усилия были предприняты для установления факторов, которые определяют наличие синей флуоресценции у тетрапиррольных соединений, однако следует признать, что данная проблема не получила окончательного и однозначного решения.

Впервые флуоресценция из верхних возбужденных состояний была обнаружена для  $\text{Zn}^{2+}$  комплекса тетрабензопорфирина (Zn-ТБП) в 1971 г. [462]. Дальнейшие исследования позволили установить, что свободные основания тетрапиррольных соединений, как правило, не обладают синей флуоресценцией, за исключением свободных оснований производных  $\text{H}_2\text{ТБП}$  и  $\text{H}_2\text{ТФП}$  [463]. Выполненные

оценки и прямые измерения времени жизни  $S_2$  ( $S_{3,4}$ ) состояния позволили сделать вывод, что время жизни  $S_{3,4}$  состояния свободных оснований меньше, чем время жизни  $S_2$  состояния соответствующих металлокомплексов [464–466]. Предложено, что вероятности конкурирующих безызлучательных каналов дезактивации в первом случае выше, чем во втором. Следовательно, для металлокомплексов реализуется успешная конкуренция излучательного  $S_2 \rightarrow S_0$  перехода с безызлучательной дезактивацией. Синяя флуоресценция обнаружена для дважды протонированных форм порфиринов [38, 467, 468]. Показано, что величина квантового выхода синей флуоресценции дважды протонированных форм зависит от природы кислотного остатка и температуры [38]. Следует отметить взаимосвязь расположения фенильных фрагментов относительно средней плоскости макроцикла и величины квантового выхода синей флуоресценции у дважды протонированных форм производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. При комнатной температуре величина  $\Phi_{\text{фл}}$  для *орто*-метилзамещенных производных составляет  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , в то время как у незамещенных и *пара*-метилзамещенных производных, которые не имеют стерических препятствий для формирования более копланарного конформера, величина  $\Phi_{\text{фл}}$  уменьшается до  $5,9 \cdot 10^{-5}$  и  $1,7 \cdot 10^{-5}$ , соответственно [467, 468].

Отметим, что в дополнение к внутримолекулярным каналам дезактивации энергии электронного возбуждения  $S_2$  состояния, наблюдалось тушение синей флуоресценции посредством переноса электрона на молекулу растворителя [469–471].

Спектр синей флуоресценции приблизительно симметричен спектру поглощения полосы *Soret* в диапазоне температур 77–295 К, хотя при повышении температуры отмечается увеличение полуширины полос в спектрах. В отличие от флуоресценции из нижнего синглетного  $S_1$  состояния тетрапиррольных соединений, интенсивность которой заметно уменьшается при наличии эффектов внешнего либо внутреннего тяжелого атома, флуоресценция из возбужденного  $S_2$  состояния металлокомплексов порфиринов не подвержена такому влиянию, что привело к следующему выводу: процессы интеркомбинационной конверсии в безызлучательной дезактивации  $S_2$  состояния не играют существенной роли [38]. Независимость квантового выхода  $S_1 \rightarrow S_0$  флуоресценции от длины волны возбуждения позволяет сделать вывод о том, что вероятность безызлучательной внутренней

конверсии в канале  $S_2 \rightarrow S_0$  пренебрежимо мала [472]. Поэтому наличие синей флуоресценции в данной молекуле порфирина определяется соотношением вероятностей излучательного  $S_2 \rightarrow S_0$  перехода и безызлучательной внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсии [465–472].

Предложено, что бóльшая вероятность внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсии у свободных оснований порфиринов обусловлена участием валентных N-H колебаний в безызлучательном размене энергии электронного возбуждения [163, 465]. Для ряда металлокомплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, а позднее и для свободных оснований  $H_2TФП$  и дендримеров с порфириновым ядром, показано, что вероятность внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсии обратно пропорциональна величине энергетического зазора  $\Delta E(S_2-S_1)$  (рис. 14.1) [308, 309, 465].

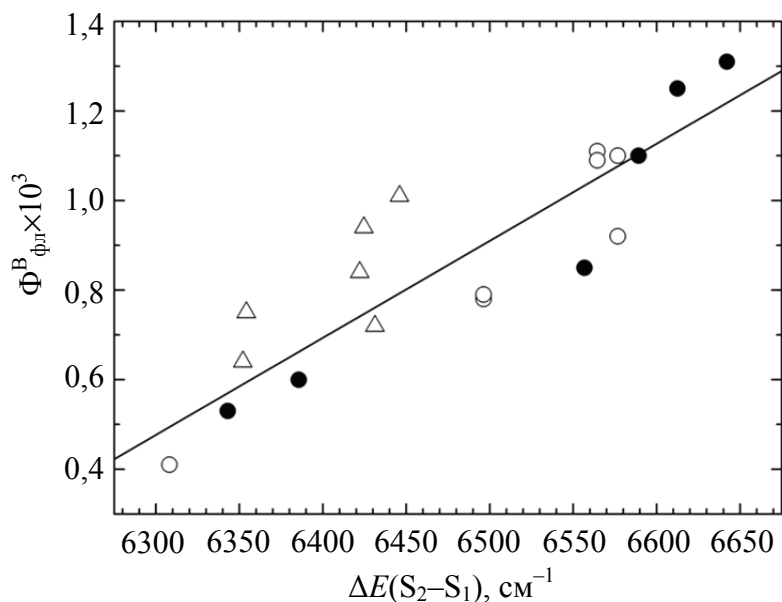


Рис. 14.1. Корреляция между величиной квантового выхода  $\Phi_{fl}^B$  синей  $S_2 \rightarrow S_0$  флуоресценции и величиной энергетического зазора  $\Delta E(S_2-S_1)$ : для свободных Zn-5,10,15,20-тетраарилпорфиринов (●); дендримеров с порфириновым ядром и триазольными (○) и эфирными (△) спейсерами в лигандированной и нелигандированной формах [308, 309]

Вместе с тем было отмечено, что невозможно обобщить данную закономерность в целом на все металлокомплексы порфиринов (например, для металлокомплексов 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринов величины  $\Delta E(S_2-S_1)$  практически такие же, но

синяя флуоресценция не наблюдается) [465]. Указано, что вероятность внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсии обнаруживает зависимость от типа периферического замещения макроцикла.

Качественный шаг вперед в решении данной проблемы был сделан на основании анализа результатов квантовохимических расчетов [474]. В области  $V$  состояний расположены четные электронные состояния  $B_g$ , оптические переходы в которые из основного состояния, также как оптические переходы из данных состояний в основное, запрещены правилами отбора. Однако эти состояния могут принимать участие в безызлучательном размене энергии электронного возбуждения. Авторами предложена гипотеза [474], согласно которой синяя флуоресценция наблюдается в случае, если четные состояния расположены выше по энергии, чем флуоресцирующее  $S_2$  состояние. В таком случае излучательный переход в канале  $S_2 \rightarrow S_0$  может конкурировать с внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсией (рис. 14.2, *a*).

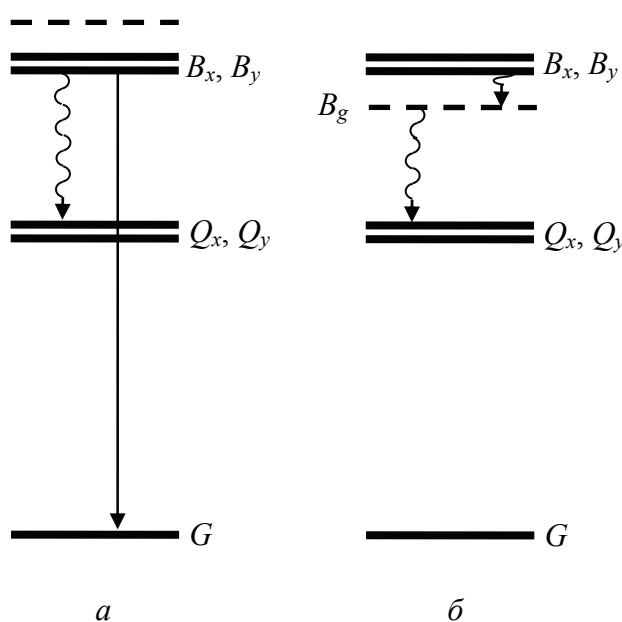


Рис. 14.2. Схема каналов дезактивации  $B$  состояний:  
*a* –  $E(B_g) > E(B_x, B_y)$ ; *б* –  $E(B_g) < E(B_x, B_y)$

Напротив, если четное  $B_g$  состояние обладает меньшей энергией, то оно выступает как дополнительный тушащий фактор, обеспечивающий эффективную каскадную безызлучательную релаксацию из флуоресцирующего состояния, в результате чего ве-



роятность внутренней  $S_2 \rightarrow S_1$  конверсии значительно увеличивает (рис. 14.2, б).

Данная гипотеза позволила непротиворечиво объяснить взаимосвязь строения тетрапиррольной молекулы, которое определяет энергию четных электронных состояний, и наличия у нее синей флуоресценции [163, 436, 474]. Вместе с тем следует отметить, что до недавнего времени эта гипотеза не была экспериментально подтверждена.

С помощью ряда Zn-комплексов ТБП с изменяющимся количеством фенильных заместителей в *мезо*-положениях была зарегистрирована синяя флуоресценция из  $B$  состояния при одно- и двухфотонном возбуждении (рис. 14.3), а также измерены спектры двухфотонного возбуждения с целью определения положения  $B_g$  состояний (рис. 14.4) [475].

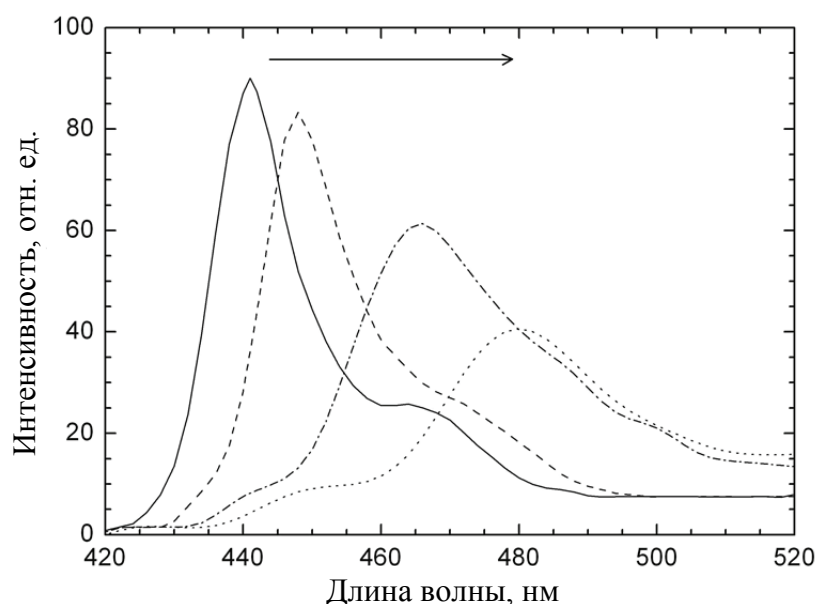


Рис. 14.3. Спектры синей флуоресценции фенилзамещенных Zn-комплексов ТБП при двухфотонном возбуждении [475] (Стрелка указывает направление спектрального сдвига при увеличении количества фенильных заместителей)

Анализ полученных данных показал, что последовательное присоединение фенильных групп приводит к понижению энергии нижнего возбужденного  $g$  состояния, в результате чего квантовый выход синей флуоресценции монотонно убывает в ряду Zn-5-моноФ-ТБП > Zn-5,15-диФ-ТБП > Zn-5,10,15-три-Ф-ТБП > Zn-5,10,15,20-тетраФ-ТБП.

У молекулы Zn-ТБП и его *мезо*-фенилзамещенных производных нижнее возбужденное  $g$  состояние лежит выше  $B$  состояния и наблюдается синяя  $S_2 \rightarrow S_0$  флуоресценция. Аналогичная ситуация наблюдается для свободного основания и Zn-комплекса 5,15-дифенилпорфирина, для которых измерена слабая синяя флуоресценция [466]. Нижнее возбужденное четное  $g$  состояние у 5,15-дифенилпорфирина также лежит выше  $B$  состояния.

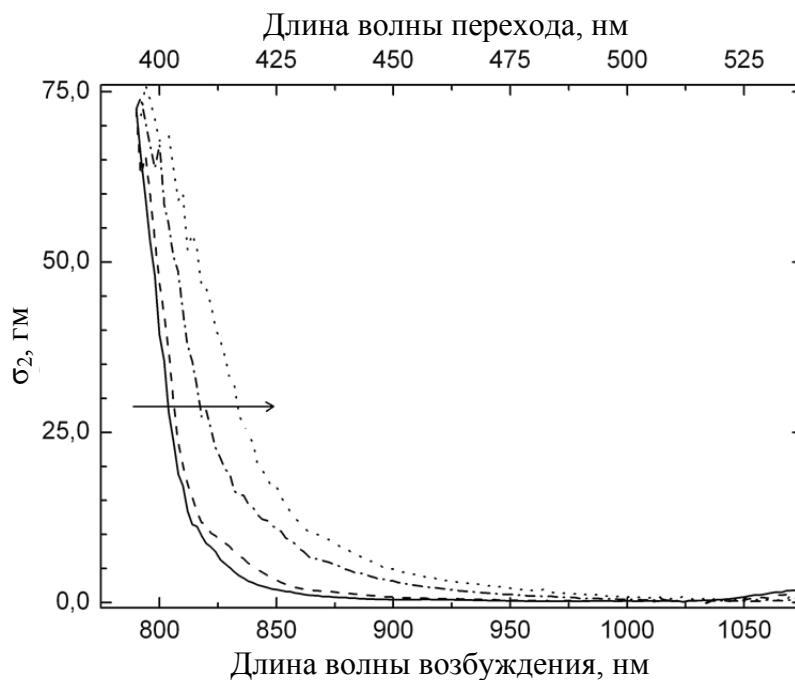


Рис. 14.4. Спектры двухфотонного возбуждения фенилзамещенных Zn-комплексов ТБП [475] (стрелка указывает направление спектрального сдвига при увеличении количества фенильных заместителей)

В то же время у Zn-ОЭП и  $H_2$ ТФП не обнаружено синей флуоресценции, а согласно изложенным в гл. 13 результатам, нижние четные  $g$  состояния у этих соединений лежат достоверно выше  $B$  состояния. Полученные результаты согласуются с предложенной ранее моделью и подтверждают, что для существования у тетрапиррольных соединений синей флуоресценции нижнее возбужденное четное  $g$  состояние должно лежать выше  $B$  состояния [474]. Однако отсутствие синей  $S_2 \rightarrow S_0$  флуоресценции у соединений, у которых нижнее четное  $g$  состояние также расположено выше  $B$  состояния, показывает, что это требование является лишь *необходимым, но не достаточным* условием. Синяя  $S_2 \rightarrow S_0$  флуоресценция будет

наблюдаться лишь в тех случаях, в которых эффективность процессов безызлучательного размена энергии электронного возбуждения  $B$  состояния сравнительно невысока. В исследованном случае возрастание степени седлообразного искажения тетрапиррольного макроцикла по мере увеличения фенильных заместителей в ряду приводит к росту вероятности безызлучательных процессов дезактивации  $B$  состояния. В результате конкуренции излучательного и безызлучательного процессов дезактивации квантовый выход синей  $S_2 \rightarrow S_0$  флуоресценции падает. Таким образом, такие факторы, как наличие либо отсутствие хелатированного иона металла, изменение энергетического зазора  $\Delta E$  между  $g$  и  $B$  состояниями, а также неплоскостные искажения тетрапиррольного макроцикла существенно меняют вероятность безызлучательной дезактивации в канале  $S_2 \rightarrow S_1$ .

# 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 / Б. Д. Березин. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
3. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния / К. Н. Соловьев [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1985. – 415 с.
4. Порфирины: структура, свойства, синтез / К. А. Аскарров [и др.]; под ред. Н. С. Ениколопяна. – М.: Наука, 1985. – 333 с.
5. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / К. А. Аскарров [и др.]; под ред. Н. С. Ениколопяна. – М.: Наука, 1987. – 384 с.
6. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян – М.: Наука, 1988. – 159 с.
7. Handbook of porphyrin science / ed. by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard. – Acad. Press: New-York: World Scientific, 2010–2019. – Vol. I-XLV.
8. Bonnett, R. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy / R. Bonnett. – Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. – 305 p.
9. Nonlinear optics of organic molecules and polymers / ed. H. S. Nalwa, S. Miyata. – Boca Raton: CRC Press, 1997. – 986 p.
10. Porphyrin-based bulk heterojunction organic photovoltaics: the rise of the colors of Life / J. Kesters [et al.] // Adv. Energy Mater. Sci. – 2015. – Vol. 5, no. 18. – 1500218.
11. Milgrom, L. R. The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds / L. R. Milgrom. – Oxford: Oxford University Press, 1997. – 249 p.
12. Photophysical properties of long rodlike *meso-meso*-linked zinc(II) porphyrins investigated by time-resolved laser spectroscopic methods / Y. H. Kim [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, no. 1. – P. 76–86.
13. Hecht, S. Dendritic encapsulation and function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science /

S. Hecht, J. M. J. Frechet // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2001. – Vol. 40, no. 1. – P. 75–91.

14. Senge, M. O. The conformation flexibility of tetrapyrroles – current model studies and photobiological relevance / M. O. Senge // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* – 1992. – Vol. 16, no. 1. – P. 3–36.

15. Senge, M. O. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles / M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien // *Chem. Comm. (Camb.)*. – 2015. – Vol. 51, no. 96. – P. 17031–17063.

16. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / J. A. Shelnutt [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27, no. 1. – P. 31–41.

17. Jentzen, W. Conservation of the conformation of the porphyrin macrocycle in hemoproteins / W. Jentzen, J.-G. Ma, J. A. Shelnutt // *Biophys. Journal.* – 1998. – Vol. 74, no. 2. – P. 753–763.

18. Решетников, А. В. Водорастворимые тетрапиррольные сенсбилизаторы для фотодинамической терапии рака / А. В. Решетников, В. И. Швец, Г. В. Пономарев // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1999. – Т. 2. – С. 70–114.

19. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen / J. R. Darwent [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 1982. – Vol. 44. – P. 83–126.

20. Moons, E. Surface photovoltage of porphyrin layers using the Kelvin probe technique / E. Moons, A. Goossens, T. Savenije // *Journal Phys. Chem.* – 1997. – Vol. 101, no. 42. – P. 8492–8498.

21. Photocleavage of DNA in the presence of synthetic water-soluble porphyrins / D. Praseuth [et al.] // *Photochem. Photobiol.* – 1986. – Vol. 44, no. 6. – P. 717–724.

22. Комплексы порфиринов с нуклеиновыми кислотами типа гость-хозяин: каналы дезактивации энергии электронного возбуждения порфиринов и взаимодействие с молекулярным кислородом / Б. М. Джагаров [и др.] // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1999. – Т. 2. – С. 50–69.

23. Жилина, З. И. Мезо-замещенные водорастворимые порфирины / З. И. Жилина, С. В. Водзинский, Ю. В. Ишков // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. – Т. 3. – С. 7–21.

24. Luciano, M. Modifications of porphyrins and hydroporphyrins for their solubilization in aqueous media / M. Luciano, C. Brueckner // *Molecules.* – 2017. – Vol. 22, no. 980. – P. 1–47.

25. Крук, Н. Н. Анион-катионные взаимодействия водорастворимых порфиринов / Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин // Успехи химии порфиринов / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. – Т. 3. – С. 217–232.
26. Крук, Н. Н. Спектральные проявления анион-катионных взаимодействий водорастворимых порфиринов / Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2001. – Т. 68, № 6. – С. 709–713.
27. Крук, Н. Н. Особенности тушения молекулярным кислородом триплетных состояний водорастворимых порфиринов / Н. Н. Крук, И. Н. Ничипорович // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 3. – С. 316–322.
28. Крук, Н. Н. Особенности тушения флуоресценции водорастворимых порфиринов молекулярным кислородом / Н. Н. Крук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 2. – С. 170–176.
29. Андрианов, В. Г. Кислотно-основные свойства порфиринов / В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, Д. Б. Березин // Успехи химии порфиринов / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. Т. 3. – С. 107–129.
30. Stone, A. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids / A. Stone, E. B. Fleischer // Journal Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90, no. 11. – P. 2735–2748.
31. Fleischer, E. B. The basicity in water of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetra-(4-pyridyl)porphine / E. B. Fleischer, L. E. Webb // Journal Phys. Chem. – 1963. – Vol. 67, no. 5. – P. 1131–1133.
32. Hambright, P. The acid-base equilibria, kinetics of copper ion incorporation, and acid-catalyzed zinc ion displacement from the water-soluble porphyrin  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetra(4-N-methylpyridyl)porphine / P. Hambright, E. B. Fleischer // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9, no. 7. – P. 1757–1761.
33. Градюшко, А. Т. Структура и спектрально-люминесцентные свойства молекул порфиринов в кислых средах / А. Т. Градюшко [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23, № 3. – С. 444–452.
34. Цвирко, М. П. Спектрально-люминесцентное исследование монокациона октаэтилпорфина / М. П. Цвирко [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23, № 4. – С. 643–647.

35. Чирвоный, В. С. Спектрально-люминесцентное излучение кислотнo-основных свойств молекул порфиринов в возбужденных состояниях / В. С. Чирвоный // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1975. – Т. 39, № 11. – С. 2400–2403.

36. Чирвоный, В. С. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние молекул тетрафенилпорфирина в кислой среде / В. С. Чирвоный, Е. И. Сагун, Б. М. Джагаров // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27, № 1. – С. 167–170.

37. Harriman, A. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins VIII: luminescence and hydrogen photogeneration from porphyrin conjugate diacids / A. Harriman, M.-C. Richoux // Journal Photochem. – 1984. – Vol. 27, no. 2. – P. 205–214.

38. Спектрально-люминесцентные свойства протонированных форм *орто*-замещенных мезо-тетраарилпорфиринов / В. Н. Кнюкшто [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1998. – Т. 85, № 4. – С. 592–600.

39. Knyukshto, V. N. Luminescence and structure of the protonated forms of meso-tetraarylporphyrins in solution / V. N. Knyukshto, K. N. Solovyov, G. D. Egorova // Biospectrosc. – 1998. – Vol. 4. – P. 121–133.

40. Kruk, M. M. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes // Macroheterocycl. – 2011. – Vol. 4, no. 2. – P. 69–79.

41. Comparative study of the photophysical properties of nonplanar tetraphenylporphyrin and octaethylporphyrin diacids / V. S. Chirvony [et al.] // Journal Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, no. 42. – P. 9909–9917.

42. An analysis of porphyrin molecular flexibility – use of porphyrin diacids / B. Cheng [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, no. 44. – P. 10732–10742.

43. Anion binding: a new direction in porphyrin-related research / J. L. Sessler [et al.] // Pure Appl. Chem. – 1993. – Vol. 65, no. 3. – P. 393–398.

44. Определение галогенид-ионов по люминесценции ди-протонированной формы порфирина / Н. Н. Крук [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 6. – С. 750–755.

45. Highly sensitive halide ions recognition with diprotonated porphyrin / M. M. Kruk [et al.] // *Macroheterocycl.* – 2008. – Vol. 1, no. 1. – P. 50–58.

46. Иванова, Ю. Б. Наноразмерные молекулярные сенсоры на основе тетрапиррольных макроциклов / Ю. Б. Иванова [и др.] // *Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. общества имени Д. И. Менделеева)*. – 2009. – Т. LIII, № 2. – С. 47–55.

47. Кноп, J. V. Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen / J. V. Kноп, A. Кноп // *Z. Naturforsch. A.* – 1970. – Vol. 25. – P. 1726–1728.

48. Nam, D. T. Acid-base equilibria and coordination chemistry of the 5,10,15,20-tetraalkyl-porphyrins: implications for metalloporphyrin synthesis / D. T. Nam [et al.] // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5, no. 33. – P. 26125–26131.

49. Исследование кислотных и координационных свойств октабромзамещенных порфиринов в системе 1,8-диазабицикло [5,4,0]ундец-7-ен – ацетонитрил / С. Г. Пуховская [и др.] // *Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. общества имени Д. И. Менделеева)*. – 2017. – Т. LXI, № 1. – С. 56–66.

50. Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects / S. G. Pukhovskaya [et al.] // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* – 2017. – Vol. 89, issue 3–4. – P. 325–332.

51. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism / Yu. B. Ivanova [et al.] // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – Vol. 275, issue 3. – P. 491–498.

52. Meot-Ner, M. Substituent effects in noncoplanar  $\pi$  systems. *ms*-porphins / M. Meot-Ner, A. D. Adler // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 94, no. 13. – P. 5107–5111.

53. Quimby, D. J. Luminescence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives / D. J. Quimby, F. R. Longo // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 94, no. 13. – P. 5112–5117.

54. Kalyanasundaram, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyridyl- and tetrakis(*N*-methylpyridiniumyl) porphyrins / K. Kalyanasundaram // *Journal Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 23, no. 16. – P. 2453–2459.

55. Lee, W. A. Anomalous *ortho* effects in sterically hindered porphyrins: tetrakis(2,6-dimethylphenyl)porphyrin and its sulfonato



derivative / W. A. Lee, M. Gratzel, K. Kalynasundaram // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 107, no. 3. – P. 308–313.

56. Steric and inductive effects on the basicity of porphyrins and on the site of protonation of porphyrin dianions: radiolytic reduction of porphyrins and metalloporphyrins to chlorins or phlorins / T. P. G. Sutter [et al.] // *Journal Chem. Soc., Farad. Trans.* – 1993. – Vol. 89, no. 3. – P. 495–502.

57. Койфман, О. И. Структурные типы порфиринов / О. И. Койфман, Т. А. Агеева // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1997. – Т. 1. – С. 6–26.

58. Winkelman, J. The distribution of tetraphenylporphine-sulfonate in the tumor-bearing rat / J. Winkelman // *Canc. Res.* – 1962. – Vol. 22, no. 6. – P. 589–596.

59. Abraham, R. J. N-H tautomerism in porphyrins: an NMR study / R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith // *Tetrahedron Letters.* – 1974. – Vol. 15, no. 16. – P. 1483–1486.

60. Observation of Kinetic Tritium Isotope Effects by Dynamic NMR. The Tautomerism of Porphyrin / J. Braun [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, no. 30. – P. 7231–7232.

61. Limbach, H.-H. IR-spectroscopic study of isotope effects on the NH/ND-stretching bands of meso-tetraphenylporphine and vibrational hydrogen tunneling / H.-H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz // *Journal Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 78, no. 9. – P. 5432–5441.

62. Butenhoff, T. J. Vibrational photochemistry of porphine imbedded in a hexane-d<sub>14</sub> Shpol'skii matrix / T. J. Butenhoff, C. B. Moore // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110, no. 30. – P. 8386–8392.

63. NMR study of kinetic HH/HD/DH/DD isotope effects on the tautomerism of acetylporphyrin: evidence for a stepwise double proton transfer / M. Schlabach [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, no. 11. – P. 4554–4565.

64. High-resolution solid-state carbon-13 NMR spectra of porphine and 5,10,15-20-tetraalkylporphyrins: implications for the nitrogen-hydrogen tautomerization process / L. Friedman [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110, no. 2. – P. 336–342.

65. Maity, D. K. Mechanism and Quantum Mechanical Tunneling Effects on Inner Hydrogen Atom Transfer in Free Base Porphyrin: A Direct ab Initio Dynamics Study / D. K. Maity, R. L. Bell, T. N. Truong // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, no. 5. – P. 897–906.

66. Eaton, S. S. Kinetic isotope effect on proton tautomerism in tetraarylporphyrins / S. S. Eaton, G. R. Eaton // Journal Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, no. 5. – P. 1601–1604.

67. Limbach, H.-H. Quasiclassical calculations of one-dimensional potential parameters of the hydrogen migration in *meso*-tetraphenylporphine from experimental tunnel rates / H.-H. Limbach, J. Hennig // Journal Chem. Phys. – 1979. – Vol. 71, no. 7. – P. 3120–3129.

68. Hennig, J. Localization and transfer of protons between nitrogen-15 atoms of *meso*-tetraphenylporphine probed by nuclear Overhauser effects and dipole-dipole relaxation times / J. Hennig, H.-H. Limbach // Journal Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, no. 2. – P. 292–298.

69. Sarai, A. Dynamics of proton migration in free base porphines / A. Sarai // Journal Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76, no. 11. – P. 5554–5562.

70. Theoretical study of the N-H tautomerism in free base porphyrin / M. Boronat [et al.] // Journal Molec. Struct.: TEOCHEM. – 1997. – Vol. 390, no. 1–3. – P. 149–156.

71. Vibrational photochemistry of porphine imbedded in a hexane-d<sub>14</sub> Shpol'skii matrix / T. J. Butenhoff [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, no. 20. – P. 7847–7851.

72. The Mechanism of Inner-Hydrogen Migration in Free Base Porphyrin: Ab Initio MP2 Calculations / J. M. Reimers [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, no. 10. – P. 2855–2861.

73. Electron correlation in tetrapyrroles: ab initio calculations on porphyrin and the tautomers of chlorin / J. Almlöf [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97, no. 42. – P. 10964–10970.

74. Merchan, M. Ground state free base porphyrin: C<sub>2v</sub> or D<sub>2h</sub> symmetry? A theoretical contribution / M. Merchan, E. Orti, B. O. Ross // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 221, no. 1–2. – P. 136–144.

75. Porphycene – a Novel Porphyrin Isomer / E. Vogel [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1986. – Vol. 25, no. 3. – P. 257–259.

76. Tautomerism in porphycenes: analysis of rate-affecting factors / P. Ciaska [et al.] // Journal Phys. Chem., B. – 2015. – Vol. 119. – P. 2292–2301.

77. Evidence for dominant role of tunneling in condensed phases and high temperatures: double hydrogen transfer in porphycenes / P. Ciaska [et al.] // Journal Phys. Chem. Lett. – 2016. – Vol. 7. – P. 283–288.

78. Waluk, J. Spectroscopy and tautomerization studies of porphycenes / J. Waluk // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117, no. 4. – P. 2247–2280.

79. Ghosh, A. First-principles quantum chemical studies of porphyrins / A. Ghosh // *Acc. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 31, no. 4. – P. 189–198.

80. Vogel, E. From Porphyrin Isomers to Octapyrrolic “Figure Eight” Macrocycles / E. Vogel [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, no. 22. – P. 2511–2514.

81. Sessler, J. L. Corrphycene: A New Porphyrin Isomer / J. L. Sessler [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1994. – Vol. 33, no. 22. – P. 2308–2312.

82. Rearrangement of N-substituted porphyrins. Preparation and structure of homoporphyrins / H. J. Callot [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, no. 21. – P. 155–159.

83. Palladium Complexes of the New Porphyrin Isomers (*Z*)- and (*E*)-Isoporphycene – Pd<sup>II</sup>-Induced Cyclization of Tetrapyrrolealdehydes / E. Vogel [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36, no. 4. – P. 353–357.

84. Tetra-*p*-tolylporphyrin with an Inverted Pyrrole Ring: A Novel Isomer of Porphyrin / P. J. Chmielewski [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1994. – Vol. 33, no. 7. – P. 779–781.

85. Furuta, H. “N-Confused Porphyrin”: A New Isomer of Tetraphenylporphyrin / H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, no. 2. – P. 767–768.

86. Шапошников, Г. П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г. П. Шапошников, В. П. Кулинич, В. Е. Майзлиш / под. ред. О. И. Койфмана. – М.: Красанд/URSS, 2012. – 480 с.

87. Makino, M. Macrocyclic aromaticity of porphyrin units in fully conjugated oligoporphyrins / M. Makino, J.-I. Aihara // *Journal Phys. Chem.* – 2012. – Vol. 116, no. 21. – P. 8074–8084.

88. Койфман, О. И. Порфиринопolyмеры: синтез, свойства, применение / О. И. Койфман, Т. А. Агеева. – М.: Красанд/URSS, 2018. – 300 с.

89. Крук, Н. Н. Фотофизические свойства и фотовосстановление 5,10,15,20-тетраakis-(4-*N*-метилпиридил)порфирина в формаиде / Н. Н. Крук, А. А. Короткий // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2000. – Т. 67, № 6. – С. 703–707.

90. Peichal-Heiling, G. Electrochemical studies of tetraphenylporphyrin, tetraphenylchlorin, and tetraphenylbacterio-chlorin / G. Peichal-

Heiling, G. S. Wilson // *Analyt. Chem.* – 1971. – Vol. 43, № 4. – P. 550–556.

91. Kielmann, M. Molecular engineering of free-base porphyrins as ligands – the N-H...X binding motif in tetrapyrroles / M. Kielmann, M. O. Senge // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – Vol. 58, no. 3. – P. 418–441.

92. Johnson, A. V. Corroles. Part I. Synthesis / A. V. Johnson, I. T. Kay // *Journal Chem. Soc.* – 1965. – P. 1620–1629.

93. Orłowski, R. Synthesis of corroles and their heteroanalogs / R. Orłowski, D. Gryko, D. T. Gryko // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117, no. 4. – P. 3102–3137.

94. Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH Tautomers / W. J. D. Beenken [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 2014. – Vol. 118, no. 5. – P. 862–871.

95. Kruk, M. M. Molecular structure and conformation of free base corroles / M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes // *Macromolecules.* – 2019. – Vol. 52, no. 5. – P. 58–67.

96. Ding, T. N-H tautomerization in triaryl corroles / T. Ding, J. D. Harvey, C. J. Ziegler // *Journal Porph. Phthal.* – 2005. – Vol. 9, no. 1. – P. 22–27.

97. Corrole NH Tautomers: Spectral Features and Individual Protonation / Yu. B. Ivanova [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 2012. – Vol. 116, no. 44. – P. 10683–10694.

98. Unraveling the Fluorescence Features of Individual Corrole NH Tautomers / M. M. Kruk [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 2012. – Vol. 116, no. 44. – P. 10695–10703.

99. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / M. M. Kruk [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 2012. – Vol. 116, no. 44. – P. 10704–10711.

100. Phosphorescence of Free Base Corroles / V. N. Knuykshto [et al.] // *RCS Advances.* – 2016. – Vol. 6. – P. 43911–43915.

101. Температурная зависимость дезактивации возбужденного синглетного  $S_1$  состояния свободных оснований корролов / Ю. Х. Аджиб [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2019. – Т. 86, № 3. – С. 345–351.

102. Confusion and neo-confusion: corrole isomers with NNNC core / K. Fujino [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50, no. 30. – P. 6855–6859.

103. Frank, B. Novel Porphyrinoids for Chemistry and Medicine by Biomimetic Syntheses / B. Frank, A. Nöhn // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, no. 17. – P. 1795–1811.

104. Березин, Б. Д. Применение порфиринов для исследования электронных, стерических и сольватационных эффектов координации / Б. Д. Березин // *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* / под. ред. Н. С. Ениколопяна. – М., 1987. – С. 182–213.

105. Ghosh, A. Electronic structure of gallium, copper and nickel complexes of corrole. High-valent transition metal centers versus noninnocent ligands / A. Ghosh, T. Wondimagegn, A. B. J. Parusel // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, no. 21. – P. 5100–5104.

106. Steene, E. Electrochemical and electronic absorption spectroscopic studies of substituents effects in iron (IV) and manganese(IV) corroles. Do the compounds feature high-valent metal centers or noninnocent corrole ligands? Implications for peroxidase compound I and II intermediates / E. Steene, T. Wondimagegn, A. Ghosh // *Journal Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, no. 48. – P. 11406–11413.

107. Pierloot, K. Copper corroles: question of noninnocence / K. Pierloot, H. Zhao, S. Vancoillie // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49, no. 22. – P. 10316–10329.

108. Synthetic, crystallographic and electrochemical studies of thienyl-substituted corrole complexes of copper and cobalt / N. Maiti [et al.] // *Polyhedron.* – 2006. – Vol. 25. – P. 1519–1530.

109. Березин, Б. Д. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы / Б. Д. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов; под. ред. О. И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2018. – 304 с.

110. Senge, M. O. Highly substituted porphyrins / M. O. Senge // *The porphyrin handbook* / ed. by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. – Acad. Press: New-York, World Scientific, 2000. – С. 239–347.

111. Niira, K.  $\sigma\pi$  Interactions in benzene / K. Niira // *Journal Phys. Soc. Jpn.* – 1953. – Vol. 8. – P. 630–642.

112. Higasi, K. Quantum organic chemistry / K. Higasi, H. Baba, A. Rembaum. – Intersci. Publ., Div. John Wiley & Sons, Inc.: New York, London, Sydney, 1965. – 380 p.

113. Winstein, S. Homo-aromatic structures / S. Winstein // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81, no. 24. – P. 6523–6530.

114. Freeman, P. K. Neutral homoaromaticity in some neutral heterocycles / P. K. Freeman // *Journal Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70, no. 6. – P. 1998–2001.

115. Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge zum benzolproblem. I. Die elektronenkonfiguration des benzols und verwandter verbindungen / E. Hückel // Z. Physik. – 1931. – Vol. 70. – P. 204–286.
116. Heilbronner, E. Molecular orbitals of Möbius-type conformations of annulenes / E. Heilbronner // Tetrahedron Letters. – 1964. – Vol. 5. – P. 1923–1929.
117. Zimmerman, H. E. Möbius-Hückel concept in organic chemistry. Application of organic molecules and reactions / H. E. Zimmerman // Acc. Chem. Res. – 1971. – Vol. 4. – P. 272–286.
118. Excited state aromaticity and antiaromaticity: opportunities for photophysical and photochemical rationalizations / M. Rosenberg [et al.] // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 5379–5425.
119. Switching between aromatic and antiaromatic 1,3-phenylene-strapped [26]- and [28]hexaphyrins upon passage to the singlet excited state / Y. M. Sung [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137, no. 49. – P. 11856–11859.
120. Reversal of Hückel (anti)aromaticity in the lowest triplet states of hexaphyrins and spectroscopic evidence for Baird's rule / Y. M. Sung [et al.] // Nat. Chem. – 2015. – Vol. 7, no. 2. – P. 418–422.
121. Tanaka, T. Chemistry of *meso*-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins: Aromaticity and Molecular Twist / T. Tanaka, A. Osuka // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117, no. 4. – P. 2584–2640.
122. Control and Switching of Aromaticity in Various All-Aza-Expanded Porphyrins: Spectroscopic and Theoretical Analyses / Y. M. Sung [et al.] // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117, no. 4. – P. 2257–2312.
123. Soya, T. Quadruply twisted Hückel-aromatic dodecaphyrin / T. Soya, H. Mori, A. Osuka // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – Vol. 57, no. 48. – P. 15882–15886.
124. Baird, N. C. Quantum organic photochemistry. II. Resonance and aromaticity in the lowest  $3\pi\pi^*$  state of cyclic hydrocarbons / N. C. Baird // Journal Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, no. 14. – P. 4941–4948.
125. Energetics of Baird aromaticity supported by inversion of photoexcited chiral [4n]annulene derivatives / M. Ueda [et al.] // Nat. Commun. – 2017. – Vol. 8, no. 346. – P. 1–9.
126. Karadakov, P. B. Ground and excited-state aromaticity and antiaromaticity in benzene and cyclobutadiene / P. B. Karadakov // Journal Phys. Chem., A. – 2008. – Vol. 112, no. 34. – P. 7303–7309.

127. Ottosson, H. Exciting excited-state aromaticity / H. Ottosson // *Nat. Chem.* – 2012. – Vol. 9. – P. 969–971.
128. Aihara, J.-I. Macrocyclic conjugation pathways in porphyrins / J.-I. Aihara // *Journal Phys. Chem., A.* – 2008. – Vol. 112, no. 23. – P. 5305–5311.
129. Aihara, J.-I. Bond Resonance Energy and Verification of the Isolated Pentagon Rule / J.-I. Aihara // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, no. 14. – P. 4130–4136.
130. Еремин, В. В. Структура и свойства фотосинтетических антенн: природные и искусственные комплексы / В. В. Еремин, А. С. Белов // *Успехи химии.* – 2012. – Т. 81, № 7. – С. 662–674.
131. Juselius, J. The aromatic pathways of porphyrins, chlorins and bacteriochlorins / J. Juselius, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2. – P. 2145–2151.
132. Frank, B. Novel Porphyrinoids for Chemistry and Medicine by Biomimetic Syntheses / B. Frank, A. Nöhn // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, no. 17. – P. 1795–1811.
133. Sondheimer, F. Unsaturated Macrocyclic Compounds. XXIII.<sup>1</sup>The Synthesis of the Fully Conjugated Macrocyclic Polyenes Cycloöctadecanonaene ([18]Annulene), <sup>2</sup>Cyclotetracosadodecaene ([24]Annulene), and Cyclotriacontapentadecaene ([30]Annulene) / F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1962. – Vol. 84, no. 2. – P. 274–284.
134. Vogel, E. 1.6-imino-cyclodecapentaen (1.6-imino-[10]annulene) / E. Vogel, W. Pretzer, W. A. Boll // *Tetrahedron Letters.* – 1965. – Vol. 6, no. 40. – P. 3613–3617.
135. Lash, T. D. Origin of aromatic character in porphyrinoid systems / T. D. Lash // *Journal Porph. Phthal.* – 2011. – Vol. 15, no. 6. – P. 1093–1115.
136. Global and Local Aromaticity in Porphyrins: An Analysis Based on Molecular Geometries and Nucleus-Independent Chemical Shifts / M. K. Cyranski [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – Vol. 37, no. 1–2. – P. 177–180.
137. Fliegl, H. Aromatic pathways of porphyrins, chlorins and bacteriochlorins / H. Fliegl, D. Sundholm // *Journal Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77. – P. 3408–3414.
138. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / V. R. Schleyer [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, no. 26. – P. 6317–6318.

139. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 20500–20518.
140. Valiev, R. The aromatic character of thienopyrrole-modified  $20\pi$ -electron porphyrinoids / R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 11010–11016.
141. Valiev, R. Aromatic pathways in carbathiaporphyrins / R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Journal Phys. Chem., A.* – 2015. – Vol. 119. – P. 1201–1207.
142. Fliegl, H. Antiaromatic character of  $16\pi$  electron octaethylporphyrins: magnetically induced ring currents from DFT-GIMIC calculations / H. Fliegl, F. Pichierri, D. Sundholm // *Journal Phys. Chem., A.* – 2015. – Vol. 119. – P. 2344–2350.
143. Valiev, R. Optical and magnetic properties of antiaromatic porphyrinoids / R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 25979–25988.
144. Computational studies of aromatic and photophysical properties of expanded porphyrins / R. Valiev [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 2018. – Vol. 122, no. 20. – P. 4756–4767.
145. Stanger, A. What is ... aromaticity? A critique of the concept of aromaticity – can it really be defined? / A. Stanger // *Chem. Comm.* – 2009. – Vol. 45. – P. 1939–1947.
146. Sola, A. Why aromaticity is a suspicious concept? Why? / A. Sola // *Front. Chem.* – 2017. – Vol. 5. – P. 22–26.
147. On the performance of some aromaticity indices: a critical assessment using a test set / F. Feixas [et al.] // *Journal Comp. Chem.* – 2008. – Vol. 29. – P. 1543–1554.
148. Osuka, A. Expanded porphyrins and aromaticity / A. Osuka, S. Saito // *Chem. Comm.* – 2011. – Vol. 47. – P. 4330 – 4339.
149. Aromaticity as a guiding concept for spectroscopic features and nonlinear optical properties of porphyrinoids / T. Woller [et al.] // *Molecules.* – 2018. – Vol. 23, no. 6. – 1333 p.
150. Мамардашвили, Н. Ж. ПМР-спектры порфиринов / Н. Ж. Мамардашвили, О. А. Голубчиков // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. – Т. 3. – С. 87–106.
151. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems / T. M. Krygowski [et al.] // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 6383–6422.



152. Krygowski, T. M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of pi-electron systems / T. M. Krygowski // *Journal Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1993. – Vol. 33. – P. 70–78.
153. Alonso, M. Viability of Möbius topologies in [26]- and [28]hexaphyrins / M. Alonso, P. Geerling, F. De Proft // *Chem. Eur. Journal* 2012. – Vol. 18. – P. 10916–0928.
154. Stepien, M. Figure eights, Mobius bands, and more: conformation and aromaticity of porphyrinoids / M. Stepien, N. Sprutta, L. Latos-Grazynski // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 4288–4340.
155. Gouterman, M. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model / M. Gouterman, G. Wagniere, L. R. Snyder // *Journal Mol. Spectr.* – 1963. – Vol. 11, no. 2. – P. 108–127.
156. Gouterman, M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings / M. Gouterman // *The Porphyrins* / Ed. by D. Dolphin. – New York, 1978. – Vol. 3. – P. 1–165.
157. Gouterman, M. Spectra of porphyrins / M. Gouterman // *Journal Mol. Spectr.* – 1961. – Vol. 6, no. 1. – P. 138–163.
158. Крук, Н. Н. Флуоресцентные свойства и симметрия монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетраakis-(4-*N*-метилпиридил) порфирина / Н. Н. Крук // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2006. – Т. 73, № 5. – С. 613–619.
159. Люлькович, Е. С. Конфигурационное взаимодействие при неплоскостных искажениях тетрапиррольного макроцикла / Е. С. Люлькович, Н. Н. Крук // *Труды БГТУ.* – 2015. – № 6 (179): *Физико-математические науки и информатика.* – С. 63–67.
160. Kruk, M. M. Molecular volume changes upon triplet formation of water-soluble porphyrins depend on the resonant effect of substituents / M. M. Kruk, S. E. Braslavsky // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – Vol. 11, no. 6. – P. 972–978.
161. Влияние асимметричного замещения АААВ типа на спектрально-люминесцентные свойства молекулы тетрафенилпорфирина / В. В. Синявский [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика.* – 2019. – № 1. – С. 27–33.
162. State mixings in the excited triplet and singlet states of fluorine-substituted magnesium tetraphenylporphines studied by optical and time-resolved EPR spectroscopy / S. Yamauchi [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35, no. 10. – P. 2910–2914.

163. Кузьмицкий, В. А. Спектроскопия и квантовая химия порфиринов / В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под. ред. Н. С. Ениколопяна. – 1987. – С. 7–126.
164. Кузьмицкий, В. А. Длинноволновые электронные переходы порфиринов в подходе на основе теории возмущений / В. А. Кузьмицкий // Успехи химии порфиринов / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1997. – Т. 1. – С. 336–356.
165. Ghosh, A. 1950–2000: Fifty years of theoretical research on porphyrins / A. Ghosh // *Journal Porph. Phthal.* – 2001. – Vol. 5, no. 3. – P. 187–189.
166. Origin of the Red Shifts in the Optical Absorption Bands of Nonplanar Tetraalkylporphyrins / R. E. Haddad [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, no. 5. – P. 1253–268.
167. Structural and theoretical models of photosynthetic chromophores. Implications for redox, light-absorption properties and vectorial electron flow / K. M. Barkigia [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110, no. 22. – P. 7566–7574.
168. Electron correlation in tetrapyrroles: ab initio calculations on porphyrin and the tautomers of chlorin / J. Almlöf [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, no. 42. – P. 10964–10970.
169. Vangberg, T. A. First-Principles Quantum Chemical Analysis of the Factors Controlling Ruffling Deformations of Porphyrins: Insights from the Molecular Structures and Potential Energy Surfaces of Silicon, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Porphyrins and of a Peroxidase Compound I Model / T. Vagnberg, A. Ghosh // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, no. 51. – P. 12154–12160.
170. Ghosh, A. High-valent transition metal centers and noninnocent ligands in metalloporphyrins and related molecules: a broad overview based on quantum chemical calculations / A. Ghosh, E. Steene // *Journal Biol. Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 6, no. 7. – P. 739–752.
171. The Structural Chemistry of Metalloporphyrins: Combined X-ray Crystallography and Quantum Chemistry Studies Afford Unique Insight / K. E. Thomas [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45, no. 8. – P. 1203–1214.
172. Linnato, J. Quantum Chemical Simulations of Excited-State Absorption Spectra of Photosynthetic Bacterial Reaction Center and

Antenna Complexes / J. Linnato, A. Freiberg, J. Corpi-Tommola // Journal Phys. Chem., B. – 2012. – Vol. 115, no. 18. – P. 5536–5544.

173. Hoard, J. L. Stereochemistry of porphyrins and metalloporphyrins. / J. L. Hoard // In: Porphyrins and Metalloporphyrins / ed. by K. M. Smith. Elsevier Sci. Publ. Comp: Amsterdam – Oxford – N. Y., 1975. – P. 317–380.

174. Senge, M. O. Structure and Conformation of Tetra-*meso*-, Octa- $\beta$ -, and Dodecasubstituted 22,24-Dihydroporphyrins (Porphyrin Dications) / M. O. Senge, W. W. Kalish // Z. Naturforsch, B. – 1999. – Vol. 54. – P. 943–959.

175. Sterically Strained Porphyrins – Influence of Core Protonation and Peripheral Substitution on the Conformation of Tetra-*meso*-, Octa- $\beta$ -, and Dodeca-Substituted Porphyrin Dications / M. O. Senge [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1995 – Vol. 33. – P. 2485–2487.

176. Hamor, M. J. The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. The Stereochemical Nature of the Porphine Skeleton / M. J. Hamor, T. A. Hamor, J. L. Hoard // Journal Amer. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86(10). – P. 1938–1942.

177. Silvers, S. J. The crystal and molecular structure of triclinic tetraphenylporphyrin / S. J. Silvers, A. Tulinsky // Journal Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89, no. 13. – P. 3331–3337.

178. Fleischer, E. B. Structure of copper tetraphenylporphine / E. B. Fleischer // Journal Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, no. 17. – P. 1353–1354.

179. Structural Characterization of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin / A. L. MacLean [et al.] // Aust. Journal Chem. – 1996. – Vol. 49, no. 12. – P. 1273–1278.

180. Голубчиков, О. А. Пространственно искаженные порфирины. Строение и свойства / О. А. Голубчиков, С. Г. Пуховская, Е. М. Кувшинова // Успехи химии порфиринов / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2004. – Т. 4 – С. 45–75.

181. Fleischer, E. B. Crystal and molecular structures of some metal tetraphenylporphines / E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb // Journal Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, no. 23. – P. 2342–2347.

182. Huber, R. Structures of deoxy- and carbonmonoxyhaemoglobin / R Huber, O. Epp, H. Formanek // Journal Mol. Biol. – 1970. – Vol. 52, no. 2. – P. 349–354.

183. Hoard, J. L. Stereochemistry of hemes and other metalloporphyrins / Journal L. Hoard // Journal Science. – 1971. – Vol. 174. – P. 1295–1302.
184. Perutz, M. F. Hemoglobin structure and respiratory transport / M. F. Perutz // Sci. Amer. – 1978. – Vol. 239, no. 6. – P. 68–86.
185. Monod, J. On the nature of allosteric transitions: a plausible model / J. Monod, J. Wyman, J.-P. Changeux // Journal Mol. Biol. – 1965. – Vol. 12, no. 1. – P. 88–118.
186. Molecular structure of free-base corroles: nonplanarity, chirality and enantiomerization / J. Capar [et al.] // Journal Phys. Chem., A. – 2015. – Vol. 119. – P. 3452–3457.
187. Echenmoser, A. Chemistry of corphinoids / A. Eschenmoser // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1986. – Vol. 471. – P. 108–118.
188. Medforth, C. J. The synthesis and solution conformation of dodecaphenylporphyrin / C. J. Medforth, K. M. Smith // Tetrahedr. Lett. – 1990. – Vol. 31, no. 39. – P. 5583–5586.
189. Takeda, J. Dodecaphenylporphyrin. Unusual optical properties of a novel sterically hindered hybrid porphyrin / J. Takeda, T. Ohya, M. Sato // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 183, no. 5. – P. 384–386.
190. Crystal and molecular structures of some mono-meso-substituted free base and zinc(II)octaalkylporphyrins / M. O. Senge, T. P. Forsyth, K. Smith // Zeitschr. Kristall. – 1996. – Vol. 211, no. 2. – P. 176–185.
191. Senge, M. O. Comparative analysis of the conformations of symmetrically and asymmetrically deca- and undecasubstituted porphyrins bearing meso-alkyl or -aryl groups / M. O. Senge [et al.] // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, no. 6. – P. 1149–1163.
192. Senge, M. O. Synthesis and structural characterization of nonplanar tetraphenylporphyrins and their metal complexes with graded degrees of  $\beta$ -ethyl substitution / M. O. Senge, W. W. Kalisch // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, no. 26. – P. 6103–6116.
193. Triplet dynamics of conformationally distorted porphyrins: time-resolved electron paramagnetic resonance / A. Regev [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, no. 10. – P. 2520–2526.
194. Stolzenberg, A. M. The reductive chemistry of nickel hydrophyrins. Evidence for a biologically significant difference between porphyrins, hydroporphyrins, and other tetrapyrroles / A. M. Stolzenberg, M. T. Stershik // Journal Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110, no. 19. – P. 6391–6402.

195. Relationships between structural parameters and Raman frequencies for some planar and nonplanar nickel(II) porphyrins / J. A. Shelnutt [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, no. 11. – P. 4077–4087.

196. Resonance Raman scattering from metalloporphyrins. Metal and ligand dependence of the vibrational frequencies of octaethylporphyrins / T. Kitagawa [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1975. – Vol. 79, no. 24. – P. 2629–2635.

197. Planar-nonplanar conformational equilibrium in metal derivatives of octaethylporphyrin and *meso*-nitrooctaethylporphyrin / K. K. Anderson [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, no. 26. – P. 12346–12352.

198. Representation of nonplanar structures of nickel(II)5,15-disubstituted porphyrins in terms of displacements along the lowest-frequency normal coordinates of the macrocycle / X.-Z. Song [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118, no. 51. – P. 12975–12988.

199. Sequential changes in the Fe-histidine bond upon ligand binding to hemoglobin: Resonance Raman study of  $\alpha,\alpha$ -cross-linked Co-Fe hybrid hemoglobins / T. Kitagawa [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, no. 5. – P. 1683–1689.

200. Friedman, J. M. Time-resolved resonance Raman spectroscopy as probe of structure, dynamics, and reactivity in hemoglobin / J. M. Friedman // Methods in Enzymology / ed. by J. Everse, K. D. Vandegriff, R. M. Winslow. – San-Diego, 1994. – Vol. 232. – P. 205–246.

201. Spectral-Luminescent Properties of Meso-Tetraarylporphyrins Revisited: the Role of Aryl Type, Substitution Pattern and Macrocycle Core Protonation / I. V. Vershilovskaya [et al.] // Macroheterocycles. – 2017. – Vol. 10, issue 3. – P. 257–267.

202. Крук, Н. Н. Квантовохимическое исследование молекулярной структуры алкилированных корролов / Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, В. Маес // Труды БГТУ. – 2018. – Сер. 3. – № 1(206). – Физико-математические науки и информатика. – С. 36–42.

203. Dynamic photophysical properties of conformationally distorted nickel porphyrins. 1. Nickel(II) dodecaphenylporphyrin / C. M. Drain [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, no. 29. – P. 11984–11993.

204. Datta-Gupta, N. Synthetic porphyrins. I. Synthesis and spectra of some para-substituted tetraphenylporphyrins / N. Datta-Gupta, T. J. Bardos // *Journal Heteroc. Chem.* – 1966. – Vol. 3, no. 4. – P. 495–502.
205. Milgrom, L. R. Synthesis of some new tetra-arylporphyrins for studies in solar energy conversion / L. R. Milgrom // *Journal Chem. Soc. Perkin Trans. I.* – 1983. – P. 2535–2539.
206. Krishnamamurty, M. Synthesis & characterization of a new water-soluble porphyrin / M. Krishnamamurty // *Ind. Journal Chem.* – 1977. – Vol. 15B. – P. 964–966.
207. Fleischer, E. B.  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetra-(4-pyridyl)-porphine and some of its metal complexes / E. B. Fleischer // *Inorg. Chem.* – 1962. – Vol. 1, no. 3. – P. 493–495.
208. Hambright, P. Synthesis and characterization of new isomeric water-soluble porphyrins. Tetra(2-*N*-methylpyridyl)porphine and tetra(3-*N*-methylpyridyl)porphine / P. Hambright, T. Gore, M. Burton // *Inorg. Chem.* – 1976. – Vol. 15, no. 9. – P. 2314–2315.
209. On the aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins / R. F. Pasternack [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, no. 13. – P. 4511–4517.
210. Aggregation of nickel(II), copper(II), and zinc(II) derivatives of water-soluble porphyrins / R. F. Pasternack [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12, no. 11. – P. 2606–2611.
211. Pasternack, R. F. Aggregation properties of water-soluble porphyrins / R. F. Pasternack // *Ann. New York Acad. Sci.* – 1973. – Vol. 206. – P. 614–630.
212. Kirishnamurthy, M. Monomer-dimer equilibration of water-soluble porphyrins as a function of the co-ordinated metal ion / M. Kirishnamurthy, J. R. Sutter, P. Hambright // *Journal Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1975. – Vol. 26, no. 1. – P. 13–14.
213. Evidence for stacking of cationic porphyrin in aqueous solution / K. Kano [et al.] // *Chem. Lett.* – 1983. – Vol. 11. – P. 1867–1870.
214. Chandrasekar, T. K. Optical and electron spin resonance study of cation and cation-crown ether induced dimerization of tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin / T. K. Chandrasekar, H. van Willigen, M. H. Ebersole // *Journal Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, no. 193. – P. 4326–4322.
215. Hofstra, U. Solution structure of porphyrin aggregates determined by H NMR ring current shifts. I. Heterodimers of oppositely

charged porphyrins / U. Hofstra, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma // Magn. Res. in Chem. – 1987. – Vol. 25. – P. 1069–1073.

216. Koehorst, R. B. M. Solution structure of porphyrin aggregates determined by H NMR ring current shifts. II. Conformations of dimers and higher aggregates of water-soluble porphyrins / R. B. M. Koehorst, U. Hofstra, T. J. Schaafsma // Magn. Res. in Chem. – 1988. – Vol. 26. – P. 167–172.

217. Self aggregation of cationic porphyrin in water / K. Kano [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 60, no. 4. – P. 11281–11287.

218. Kano, K. Cationic porphyrins in water.  $^1\text{H}$  NMR and fluorescence studies on dimer and molecular complex formation / K. Kano, M. Takei, S. Hashimoto // Journal Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, no. 5. – P. 2181–2187.

219. Hunter, C. A. The nature of  $\pi$ – $\pi$  interactions / C. A. Hunter, J. K. M. Sanders // Journal Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112, no. 14. – P. 5525–5534.

220. Barber, D. C. Atropoisomer-specific formation of pre-micellar porphyrin J-aggregates in aqueous solution / D. C. Barber, R. A. Freitag-Beeston, D. G. Whitten // Journal Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, no. 10. – P. 407–4086.

221. Kemnitz, K. Water-soluble porphyrin monomer-dymer systems: fluorescence dynamics and thermodynamic properties / K. Kemnitz, T. Sakaguchi // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 196, no. 5. – P. 497–503.

222. Ohno, O. J-aggregate formation of water-soluble porphyrin in acidic aqueous media / O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi // Chem. Phys. – 1993. – Vol. 99, no. 5. – P. 4128–4139.

223. Schneider, H.-J. Associations with porphyrins in water: quantification by constant free energy / H.-J. Schneider, M. Wang // Journal Chem. Soc., Chem. Comm. – 1994. – No. 4. – P. 413–415.

224. Aggregation water solutions of tetrasodium diprotonated *meso*-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin / J. M. Ribo [et al.] // Journal Chem. Soc., Chem. Comm. – 1994. – No. 6. – P. 681–682.

225. Fluorescence dynamics of noncovalently linked porphyrin dimers and aggregates of porphyrin-surfactant complexes: time-resolved fluorescence and other spectroscopic studies / N. C. Maiti [et al.] // Journal Phys. Chem., B. – 1995. – Vol. 99, no. 47. – P. 17192–17197.

226. Aggregation of tetraaryl-substituted porphyrins in homogeneous solution / D. L. Akins [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, no. 13. – P. 5420–5425.

227. Self-aggregation of cationic porphyrins in water. Can  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction overcome electrostatic repulsive force? / K. Kano [et al.] // *Journal Phys. Chem., A.* – 1997. – Vol. 101, no. 34. – P. 6118–6124.

228. Iosif, A. Aggregation of tetrakis(4-methylpyridyl)porphyrin and tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin / A. Iosif, U.-W. Grummt // *Journal Prakt. Chem.* – 1997. – Vol. 339. – P. 420–425.

229. Jin, R.-H. Phosphoniumyl cationic porphyrins. Self-aggregation origin from  $\pi$ - $\pi$  and cation- $\pi$  interactions / R.-H. Jin, S. Aoki, K. Shima // *Journal Chem. Soc. Farad. Trans.* – 1997. – Vol. 93, no. 22. – P. 3945–3953.

230. Gensch, T. Volume changes related to triplet formation of water-soluble porphyrins. A laser-induced optoacoustic spectroscopy (LIOAS) study / T. Gensch, S. E. Braslavsky // *Journal Phys. Chem., B.* – 1997. – Vol. 101, no. 1. – P. 101–108.

231. 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 // *Journal Phys. Chem., B.* – 1998. – Vol. 102, no. 9. – P. 1528–1538.

232. Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution / K. Kano [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, no. 31. – P. 7494 – 7502.

233. Structural rearrangements in 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin J-aggregates under strongly acidic conditions / M. A. Castriciano [et al.] // *Journal Phys. Chem., B.* – 2003. – Vol. 107, no. 34. – P. 8765–8771.

234. Kalyanasundaram, K. Photophysical and redox properties of water-soluble porphyrins in aqueous media / K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart // *Journal Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86, no. 26. – P. 5163–5169.

235. Крук, Н. Н. Анион-катионные взаимодействия водорастворимых порфиринов / Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин // *Успехи химии порфиринов* / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. – Т. 3. – С. 217–232.

236. Крук, Н. Н. Спектральные проявления анион-катионных взаимодействий водорастворимых порфиринов / Н. Н. Крук,



О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2001. – Т. 68, № 6. – С.709–713.

237. Spectroscopic, photophysical, and redox properties of some *meso*-substituted free-base porphyrins / H. N. Fonda [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97, no. 27. – P. 7024–7033.

238. Intramolecular interactions in the ground and excited states of tetrakis(*N*-methylpyridyl)porphyrins / F. J. Vergeldt [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, no. 13. – P. 4397–4405.

239. Photophysics of the cationic 5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-methylpyridyl) porphyrin H<sub>2</sub>TMpyP<sup>4+</sup> bound to DNA, [poly(dA-dT)]<sub>2</sub> and [poly(dG-dC)]<sub>2</sub>: on a possible charge transfer process between guanine and porphyrin in its excited singlet state / V. S. Chirvony [et al.] // Journal Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1997. – Vol. 40, no. 2. – P. 154–162.

240. Binding of the cationic 5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-methylpyridyl) porphyrin at 5'CG3' and 5'GC3' sequences of hexadeoxyribonucleotides: triplet-triplet transient absorption, steady-state and time-resolved fluorescence and resonance Raman studies / N. N. Kruk [et al.] // Journal Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1998. – Vol.45, no. 1. – P. 67–74.

241. Крук, Н. Н. Использование галохромии водорастворимых порфиринов для детектирования ионов в растворах / Н. Н. Крук, А. С. Старухин // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: VII-я Междунар. конф., Минск, 21–23 июня 2006 г.: сб. статей: в 2 т. / под. ред. И. Д. Вологовского [и др.]. – Минск, 2006. – Т. 2. – С. 311–313.

242. Крук, Н. Н. Галохромные явления в спектроскопии тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук // Лазерная физика и оптические технологии: материалы VI-й Междунар. конф., Гродно, 25–29 сент. 2006 г.: в 2 ч. / редколл.: Н. С. Казак [и др.]. – Гродно, 2006. – Ч. 2. – С. 220–222.

243. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators / C. Reichardt // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94, no. 8. – P. 2319–2358.

244. Skwierczynski, R. D. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure  $E_T(30)$  in binary aqueous–organic solvent mixtures / R. D. Skwierczynski, K. A. Connors // Journal Chem. Soc., Perkins Trans. 2. – 1994. – No. 3. – P. 467–472.

245. Marcus, Y. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents / Y. Marcus // Rev. Anal. Chem. – 1980. – Vol. 100, no. 3. – P. 53–85.

246. Wolynes, P. G. Dynamics of electrolyte solutions / P. G. Wolynes // *Journal Ann. Rev., Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 31. – P. 345–376.
247. A database fro the static dielectric constnt of water and steam / D. P. Fernandez [et al.] // *Journal Phys. Chem. Ref. Data.* – 1995. – Vol. 24, no. 1. – P. 33–69.
248. Akerlöf, G. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures / G. Akerlöf // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1932. – Vol. 54, no. 11. – P. 4125–4139.
249. Физическая химия: в 2 кн. / К. С. Краснов [и др.]; под ред. К. С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 319 с.
250. Resonance raaman studies of metal tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphine: band assignments, structure-sensitive bands, and species equilibria / N. Blom [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, no. 13. – P. 2847–2852.
251. Reichardt, C. Herstellung und UV/VIS-spektroskopische Eigenschaften eines wasserlöslichen Carboxylat-substituirten Pyridinium-*N*-phenolat Betainfarbstoffs / C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, G. Schäfer // *Liebigs Ann. Chem.* – 1988. – No. 9. – P. 839–844.
252. Reichardt, C. Chromoionophoric Pyridinium-*N*-phenolate Betain Dyes / C. Reichardt, S. Asharin-Fard // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. – Vol. 30, no. 5. – P. 558–559.
253. Крук, Н. Н. Двухфотонное поглощение и межмолекулярные взаимодействия тетрапиррольных соединений: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук / Н. Н. Крук; Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси. – Минск, 2012. – 359 л.
254. Определение энергии уровня  $T_2(2^3E_u)$  у симметричных металлопорфиринов методом спектров возбуждения флуоресценции / К. Н. Соловьев [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 1994. – Т. 77, № 6. – С. 941–944.
255. Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP) / A. K. Bansal [et al.] // *Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 330, no. 1–2. – P. 118–129.
256. Формирование интеркомбинационных переходов в Pd- и Pt-порфиринах: неплоские искажения макроцикла и состояния с переносом заряда / В. Н. Кнюкшто [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2006. – Т. 100, № 3. – С. 431–443.
257. Спектральные проявления расщепления низших триплетных уровней Pd-комплексов несимметричных порфиринов /

В. Н. Кнюкшто [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 101, № 6. – С. 954–960.

258. Соловьев, К. Н. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул / К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175, № 3. – С. 247–270.

259. Джагаров, Б. М. Механизмы релаксационных процессов в молекулах хлорофилла и родственных соединений / Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович // Возбужденные молекулы. Кинетика превращений / под ред. А. А. Красновского. – Л., 1982. – С. 59–74.

260. Lupton, J. M. A molecular thermometer based on long-lived emission from platinum octaethyl porphyrin / J. M. Lupton // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, no. 2. – P. 2478–2480.

261. Сагун, Е. И. Внутренняя конверсия электронного возбуждения в порфиринах, замещенных по мезо-положениям / Е. И. Сагун // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 6. – С. 764–771.

262. Unusual dynamic relaxation of triplet excited meso-phenyl-substituted porphyrins and their chemical dimers at room temperatures / V. N. Knyukshto [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 297, no. 1–2. – P. 97–108.

263. Джагаров, Б. М. Влияние хелатированного атома металла на первичные фотофизические процессы в молекулах металлопорфиринов / Б. М. Джагаров, Е. И. Сагун // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23, № 2. – С. 285–288.

264. Соловьев, К. Н. Влияние внутримолекулярных спин-орбитальных возмущений на люминесценцию порфиринов / К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко // Изв. АН СССР. Сер. физики. – 1972. – Т. 36, № 5. – С. 1107–1112.

265. Градюшко, А. Т. Исследование металлокомплексов порфина методом квазилинейчатых спектров / А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев // Биофизика. – 1969. – Т. 14, № 5. – С. 827–835.

266. Eastwood, D. L. Porphyrins XVIII. Luminescence of (Co), (Ni), Pd, Pt Complexes / D. L. Eastwood, M. Gouterman // Journal Mol. Spectr. – 1970. – Vol. 35, no. 3. – P. 359–375.

267. High resolution spectra of palladium, platinum and copper porphyrins in n-octane crystals / M. Noort [et al.] // Spectrochim. Acta. – 1976. – Vol. 32A, no. 4. – P. 1371–1375.

268. Canters, G. W. Kinetic and radiative properties of the lowest triplet state of palladiumporphin / G. W. Canters, J. A. Kooter // Mol. Phys. – 1980. – Vol. 41, no. 6. – P. 1431–1450.

269. Спектральные проявления эффектов непланарности в Pd-комплексах порфиринов / В. Н. Кнюкшто [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т. 92, № 1. – С. 59–68.

270. Старухин, А. С. Спектральные проявления деформированных форм Pd-порфина при гелиевых температурах: влияние матрицы / А. С. Старухин, Н. Н. Крук // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103, № 2. – С. 298–303.

271. Крук, Н. Н. Влияние температуры на спектры флуоресценции Pd-порфина в матрицах Шпольского / Н. Н. Крук, А. С. Старухин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 4. – С. 460–464.

272. Starukhin, A. S. Observation of the distorted form of Pd-porphin in single site spectra at low temperatures / A. S. Starukhin, M. M. Kruk, R. Czerwieniec // Journal Lumin. – 2008. – Vol. 128, no. 3. – P. 531–536.

273. Kruk, M. M. Temperature dependent phosphorescence spectra of Pd- and Pt-porphins and their applications / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, R. Czerwieniec // Journal Porph. Phthal. – 2008. – Vol. 12, no. 11. – P. 1201–1210.

274. Starukhin, A. S. Fine line luminescence and Raman spectra of distorted forms of metalloporphyrins: Pt-porphine / A. S. Starukhin, M. M. Kruk // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42, no. 3–4. – P. 255–257.

275. Крук, Н. Н. Молекулярные термометры на основе флуоресцирующих металлокомплексов порфина / Н. Н. Крук, А. С. Старухин // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111, № 5. – С. 756–763.

276. Temperature dependent steric hindrance effects in triplet state relaxation of *meso*-phenyl-substituted Pd-octaethylporphyrins / A. Gorski [et al.] // Journal Photochem. Photobiol., A: Chem. – 2018. – Vol. 354. – P. 101–111.

277. Porphyrins. 40. Electronic spectra and four-orbital energies of free-base, zinc, copper, and palladium tetrakis(perfluorophenyl) porphyrins / P. J. Spellane [et al.] // Inorg. Chem. – 1980. – Vol. 19, no. 2. – P. 386–391.

278. Ake, R. L. Porphyrins XIV. Theory for the Luminescent State in VO, Co, Cu Complexes / R. L. Ake, M. Gouterman // Theor. Chim. Acta (Berl.). – 1969. – Vol. 15, no. 1. – P. 2042.

279. Asano, M. The lowest excited states of copper porphyrins / M. Asano, Y. Kaizu, H. Kobayashi // Journal Chem. Phys. – 1988. – Vol. 89, no. 11. – P. 6567–6576.

280. Спектральные проявления d-π взаимодействий и взаимодействий с переносом заряда в Cu(II) порфиринах / Е. И. Сагун [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 99, № 5. – С. 762–775.

281. Джагаров, Б. М. Пикосекундная динамика размена энергии электронного возбуждения в металлопорфиринах / Б. М. Джагаров, В. С. Чирвоный, Г. П. Гуринович // Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул / под ред. В. С. Летохова. – М., 1987. – С. 181–212.

282. Petrich, J. W. Photophysics and reactivity of heme proteins: a femtosecond absorption study of hemoglobin, myoglobin, and protoheme / J. W. Petrich, C. Royart, J. L. Martin // Biochem. – 1988. – Vol. 27, no. 11. – P. 4049–4060.

283. Davis, W. Effects of temperature and optical heating on the optical spectra of metalloporphyrins in the vapour phase / W. Davis, S. Cologne, J. Rodriguez // Journal Chem. Phys. – 1995. – Vol. 102, no. 2. – P. 716–721.

284. Rodriguez, J. Time-resolved and static optical properties of vibrationally excited porphyrins / J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten // Journal Chem. Phys. – 1991. – Vol. 94, no. 9. – P. 6020–6029.

285. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. – 2010. – Vol. 9, no. 9. – P. 1152–1158.

286. Siebrand, W. Radiationless transitions in polyatomic molecules. I. Calculation of Franck-Condon factor / W. Siebrand // Journal Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46, no. 2. – P. 440–447.

287. Сагун, Е. И. Безызлучательная дезактивация низших возбужденных электронных состояний хлорофиллоподобных молекул в растворах / Е. И. Сагун, А. П. Лосев, И. Н. Ничипорович // Докл. АН БССР. – 1987. – Т. 31, № 5. – С. 416–419.

288. Лосев, А. П. Внутренняя конверсия электронного возбуждения в молекулах хлорофильных пигментов / А. П. Лосев, Е. И. Сагун, И. Н. Ничипорович // Химическая физика. – 1987. – Т. 6, № 7. – С. 907–914.

289. Photophysical properties of conformationally distorted metal-free porphyrins. Investigation into the deactivation mechanisms of the lowest excited singlet state / S. Genteman [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, no. 16. – P. 7363–7368.

290. Photoinduced evolution on the conformational landscape of nonplanar dodecaphenylporphyrin: picosecond relaxation dynamics in

the  $^1(\pi, \pi^*)$  excited state / J. L. Restek [et al.] // *Journal Phys. Chem., B.* – 2000. – Vol. 104, no. 29. – P. 6690–6693.

291. Ravikanth, M. Fluorescence properties of distorted short-chain basket handle porphyrins / M. Ravikanth, D. Reddy, T. K. Chendrashekar // *Journal Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1993. – Vol. 72, no. 1. – P. 61–67.

292. Conformational flexibility in dodecasubstituted porphyrins / D. J. Nurco [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, no. 44. – P. 10918–10919.

293. Multiconformational surfaces in porphyrins: previews into excited-state landscapes / K. M. Barkigia [et al.] // *Journal Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102, no. 1. – P. 322–326.

294. Huang, Q. Nonplanar heme deformations and excited state displacements in nickel porphyrins detected by Raman spectroscopy at Soret excitation / Q. Huang, C. J. Medforth, R. Schweitzer-Stenner // *Journal Phys. Chem., A.* – 2005. – Vol. 109, no. 46. – P. 10493–10502.

295. Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for and “orthogonal” dipole moment / I. V. Sazanovich [et al.] // *Journal Phys. Chem., B.* – 2001. – Vol. 105, no. 32. – P. 7818–7829.

296. Picosecond to microsecond photodynamics of a nonplanar nickel porphyrin: solvent dielectric and temperature effects / C. M. Drain [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, no. 15. – P. 3781–3791.

297. Takeda, J. Unusual solvent effect on absorption spectra of nonplanar dodecaphenylporphyrin caused by hydrogen-bonding interactions / J. Takeda, M. Sano // *Chem. Lett.* – 1995. – Vol. 11. – P. 971–972.

298. Photoinduced axial ligation and deligation dynamics of nonplanar nickel dodecaphenylporphyrins / J. L. Restek [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, no. 32. – P. 9787–9800.

299. Kerr, E. A. Vibrational modes of coordinated CO, CN, O<sub>2</sub>, and NO / E. A. Kerr, N.-T. Yu // *Biological applications of Raman spectroscopy. Vol. 3: Resonance Raman spectra of heme and metalloporphyrins* / ed. by T. G. Spiro. – N. Y., 1988. – P. 39–96.

300. Photosensitized reduction of water to hydrogen using human serum albumin complexed with zinc-protoporphyrin-IX / T. Komatsu [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, no. 50. – P. 16297–16301.

301. Эффекты экстра-лигандирования в растворах Zn-октаэтилпорфирина в интервале температур 300–77 К / В. Н. Кнюкшто

[и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 6. – С. 943–951.

302. Семейкин, А. С. Синтез *мезо*-замещенных порфиринов / А. С. Семейкин // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1997. – Т. 1. – С. 52–69.

303. Триады и петнады порфиринов и хлоринов: структура, оптические свойства и дезактивация энергии электронного возбуждения / Э. И. Зенькевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62, № 2. – С. 92–109.

304. Мультимолекулярные системы на основе терапиррольных соединений: структура, фотоника, применение / Э. И. Зенькевич [и др.] // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 1997. – Т. 1. – С. 270–315.

305. Принципы формирования и фотофизика структурно-организованных фотосинтетических моделей / Э. И. Зенькевич [и др.] // Фотобиология и мембранная биофизика / под ред. И. Д. Волотовского. – Минск., 1999. – С. 221–243.

306. Maes, W. Synthetic aspects of porphyrin dendrimers / W. Maes, W. Dehaen // Journal Org. Chem. – 2009. – No. 28. – P. 4719–4752.

307. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // Eur. Journal Org. Chem. – 2010. – No. 13. – P. 2576–2586.

308. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins / N. T. Nguyen [et al.] // Eur. Journal Org. Chem. – 2014. – No. 8. – P. 1766–1777.

309. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell / N. T. Nguyen [et al.] // Macroheterocycles. – 2014. – Vol. 7, no. 3. – P. 240–248.

310. Hoard, J. L. Configuration of the porphyrin skeleton in unconstrained porphyrin molecules / J. L. Hoard, M. J. Hamor, T. A. Hamor // Journal Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, no. 30. – P. 2334–2335.

311. Fleischer, E. B. Structure of porphyrins and metalloporphyrins / E. B. Fleischer // Acc. Chem. Res. – 1970. – Vol. 3, no. 3. – P. 105–112.

312. Eaton, S. S. Rotation of phenyl rings in metal complexes of substituted tetraphenylporphyrins / S. S. Eaton, G. R. Eaton // Journal Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, no. 13. – P. 3660–3666.

313. Гаель, В. И. Пофрагментный всевалентный расчет электронного спектра молекулы Mg-тетрафенилпорфина / В. И. Гаель, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – Т. 63, № 6. – С. 932–942.
314. Wolberg, A. On the planarity and resonance effect of tetraphenylporphyrin and its metallocomplexes / A. Wolberg // Journal Mol. Struct. – 1974. – Vol. 21, no. 1. – P. 61–66.
315. Binstead, R. A. Modulation of valence orbital levels of metalloporphyrins by  $\beta$ -substitution: evidence from spectroscopic and electrochemical studies of 2-substituted metallo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins / R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30, no. 6. – P. 1259–1264.
316. Meot-Ner, M. Interpretation of linear Hammett constant correlations in substituted *ms*-tetraphenylporphyrins / M. Meot-Ner, A. D. Adler // Journal Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, no. 18. – P. 4763–4764.
317. Ransdeil, R. A. Solvent and substituents effects on the redox properties of free-base tetraphenylporphyrins in DMSO and aqueous DMSO / R. A. Ransdeil, C. C. Wamser // Journal Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96, no. 25. – P. 10572–10575.
318. Майрановский, В. Г. Электрохимия порфиринов / В. Г. Майрановский // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н. С. Ениколопяна. – М., 1987. – С. 127–181.
319. Anderson, H. L. *Meso*-alkynyl porphyrins / H. L. Anderson // Tetrahedr. Lett. – 1992. – Vol. 33, no. 8. – P. 1101–1104.
320. Making conjugated connections to porphyrins: a comparison of alkyne, alkene, imine and azo links / T. E. O. Screen [et al.] // Journal Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 2002. – No. 3. – P. 320–329.
321. Milgrom, L. R. 5,10,15,20-tetraarylethynylporphyrins / L. R. Milgrom, G. Yahiolu // Tetrahedr. Lett. – 1995. – Vol. 36, no. 49. – P. 9061–9064.
322. Photophysical studies of some 5,10,15,20-tetraarylethynylporphyratozinc(II) complexes as potential lead compounds for photodynamic therapy / J.A. Lasey [et al.] // Photochem. Photobiol. – 1998. – Vol. 67, no. 1. – P. 97–100.
323. Freitag, R. A. Thermal-induced and photoinduced atropisomerization of picket-fence porphyrins, metalloporphyrins, and diacids: a means for examining porphyrin solution properties / R. A. Freitag, D. G. Whitten // Journal Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 87, no. 20. – P. 3918–3925.



324. Внутримолекулярные спин-орбитальные возмущения в орто- и мета-галогенпроизводных тетрафенилпорфирина / Г. Д. Егорова [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Т. 48, № 6. – С. 1101–1109.
325. Динамическая релаксация триплетных состояний моно- и димезоарилпроизводных порфиринов и их химических димеров / В. Н. Кнюкшто [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 4. – С. 471–475.
326. Динамическая релаксация триплетных состояний порфиринов с мезо-арильным замещением и их химических димеров / В. Н. Кнюкшто [и др.] // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 30–39.
327. Соловьев, К. Н. Новая особенность флуоресценции медных комплексов мезо-тетраарилпорфиринов / К. Н. Соловьев, В. Н. Кнюкшто, Г. Д. Егорова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1999. – Т. 66, № 6. – С. 743–747.
328. Rosa, A. Synergism of porphyrin-core saddling and twisting of *meso*-aryl substituents / A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends // Journal Phys. Chem., A. – 2006. – Vol. 110, no. 15. – P. 5180–5190.
329. Senge, M. O. Exercises in molecular gymnastics – bending, stretching and twisting porphyrins / M. O. Senge // Chem. Commun. – 2006. – No. 2. – P. 243–256.
330. Conformational dynamics of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraarylporphyrins and their dications / J. W. Dirks [et al.] // Journal Org. Chem. – 1979. – Vol. 44, no. 14. – P. 2551–2555.
331. Atropisomerism and conformational aspects of meso-tetraarylporphyrins and related compounds / A. C. Tome [et al.] // Journal Porph. Phthal. – 2011. – Vol. 15, no. 1. – P. 1–28.
332. Hatano, K. Atropisomerism of zinc tetrakis(o-cyanophenyl)porphyrin. Crystal structure of the  $\alpha\beta\alpha\beta$ -isomer and its atropisomerization rates. / K. Hatano [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 60. – P. 1985–1992.
333. Atropisomers of 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfamoylphenyl)porphyrins / A. S. M. Ressureição [et al.] // Journal Porph. Phthal. – 2007. – Vol. 11, no. 1. – P. 50–57.
334. Атропоизомерия 5,10,15,20-тетракис-(3-N-метилпиридил)-порфирина / Е. С. Люлькович [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 56 – 65.

335. Picket fence porphyrins. Synthetic models for oxygen binding hemoproteins / J. P. Collman [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, no. 6. – P. 1427–1439.

336. Jagessar, R. C. (cis)-5,10,15,20-tetrakis[2-(arylurea)-phenyl] porphyrins: novel neutral ligands for remarkably selective and exceptionally strong chloride anion complexation in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  / R.C. Jagessar, D. H. Burns // Chem. Commun. – 1997. – Vol. 6. – P. 1685–1686.

337. Dyes with segmental mobility: molecular rotors / M. A. Haidekker [et al.] // Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design, Springer Ser. Fluoresc. / ed. by A. P. Demchenko. – Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. – Vol. 8. – P. 267–308.

338. Tuning the sensitivity of fluorescent porphyrin dimers to viscosity and temperature / A. Vyšniauskas [et al.] // Chem. Eur. Journal. – 2017. – Vol. 23, no. 46. – P. 11001–11010.

339. Time-resolved twisting dynamics in a porphyrin dimer characterized by two-dimensional electronic spectroscopy / F. V. A. Camargo [et al.] // Journal Phys. Chem., B. – 2015. – Vol. 119, no. 46. – P. 14660–14667.

340. Phillips, J. N. Physico-chemical properties of porphyrins / J. N. Phillips // Compreh. Biochem. – 1963. – Vol. 9 – P. 34–71.

341. Пожарский, А. Ф. Нафталиновые «протонные губки» / А. Ф. Пожарский // Успехи химии. – 1998. – Vol. 27, № 1. – P. 3 – 27.

342. Free acid porphyrin and its conjugated monoanion / J. Braun [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 1994. – Vol. 33, no. 21. – P. 2215–2217.

343. Kruk, M. M. Excitation energy deactivation in monodeprotonated porphyrin / M. M. Kruk, A. S. Starukhin // Macroheterocycl. – 2009. – Vol. 2, no. 3–4. – P. 251–254.

344. Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids / G. De Luca [et al.] // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, no. 15. – P. 5979–5988.

345. Effects of porphyrin core saddling, *meso*-phenyl twisting, and counterions on the optical properties of *meso*-tetraphenylporphyrin diacids: the  $[\text{H}_4\text{TPP}](\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) series as a case study / A. Rosa [et al.] // Journal Phys. Chem., A. – 2003. – Vol. 107, no. 51. – P. 11468–11482.

346. Liao, I. Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids / I. Liao, Y. Ma // Internet. Electr. Journal Mol. Design. – 2006. – Vol. 5, no. 11. – P. 530–541.

347. Mason, S. F. The infrared spectra of *N*-heteroaromatic systems, Part I. The porphyrins / S. F. Mason // Journal Chem. Soc. – 1958. – Vol. 1958. – P. 976–983.
348. Nuclear magnetic resonance spectra and molecular association of chlorophylls A and B, methyl chlorophyllides, pheophytins, and methyl pheophorbides / J. L. Closs [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, no. 23. – P. 3809–3821.
349. Gensch, T. Structural volume changes upon photoexcitation of porphyrins: role of the nitrogen-water interactions / T. Gensch, C. Viappiani, S. Braslavsky // Journal Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121, no. 45. – P. 10573–10582.
350. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии; пер. с англ. / К. Райхардт. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
351. Jackson, A. H. *N*-methylporphyrins / A. H. Jackson, G. R. Deraden // Ann. New York Acad. Sci. – 1973. – Vol. 206. – P. 151–175.
352. Broadhurst, M. J. *N*-alkylation of porphins and related macrocycles / M. J. Broadhurst, R. Grigg, G. Shelton // Chem. Comm. – 1970. – No. 1. – P. 231–233.
353. *N*-methylation of octaethylporphyrin and octaethylchlorin / R. Grigg [et al.] // Chem. Comm. – 1970. – No. 20. – P. 1273–1274.
354. *N*-methylated tetraphenylporphins / Hassan M. G. Al-Hazimi [et al.] // Journal Chem. Soc. Perkin I. – 1977. – No. 1. – P. 98–103.
355. Lavalley, D. K. Facile dissociation of a copper porphyrin. Chlorocopper (II) *N*-methyltetraphenylporphine / D. K. Lavalley, A. E. Geballa // Inorg. Chem. – 1974. – Vol. 13, no. 8. – P. 2004–2008.
356. Иванова, Ю. Б. Влияние химической модификации макроцикла на основные свойства тетрафенилпорфина / Ю. Б. Иванова, А. С. Семейкин, Н. Ж. Мамардашвили // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, № 5. – С. 857–862.
357. Гаель, В. И. Влияние непланарных искажений тетрапиррольного макроцикла на электронные состояния дикатиона тетрафенилпорфина / В. И. Гаель, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2000. – Т. 67, № 6. – С. 696–702.
358. Гаель, В. И. Влияние неплоских искажений тетрапиррольного макроцикла на электронные состояния дикатиона порфина / В. И. Гаель, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1999. – Т. 66, № 4. – С. 559–562.
359. Transformations in the fluorescence line narrowing spectra of porphin upon the formation of diprotonated species / A. S. Starukhin [et al.] // Macroheteroc. – 2011. – Vol. 4, no. 2. – P. 85–88.

360. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17, no. 21. – P. 14096–14106.
361. Steric and electronic contributions to the core reactivity of monoprotonated 5-phenylporphyrin: a DFT study / M. Presselt [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 603, no. 1. – P. 21–27.
362. Photophysical properties of *meso*-tetraphenylporphyrin and some *meso*-tetra(hydroxyphenyl)porphyrins / R. Bonnett [et al.] // Photochem. Photobiol. – 1988. – Vol. 48, no. 3. – P. 271–276.
363. Иванова, Ю. Б. Порфириновый рецептор на галогенид-ионы / Ю. Б. Иванова, В. Б. Шейнин, Н. Ж. Мамардашвили // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 1561–1568.
364. Tetrapyrrolic compounds as the hosts for binding of halides and alkali metal cations / M. M. Kruk [et al.] // Journal Porph. Phthal. – 2009. – Vol. 13, no. 11. – P. 1148–1158.
365. 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. Yu. Panarin, V. S. Chirvony // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 389, no. 2. – P. 352–358.
366. Murov, S. L. Handbook of photochemistry; 2-nd ed. / S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. – New-York: Marcel Dekker, 1993. – 420 p.
367. Мак-Глинн, С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния; пер. с англ. / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
368. Cohen, S. Binding of porphyrin to human serum albumin / S. Cohen, R. Margolit // Biochem Journal. – 1990. – Vol. 270, no. 2. – P. 325–330.
369. Fluorimetric study of the binding of protoporphyrin to haemopexin and albumin / A. A. Lamola [et al.] // Biochem Journal. – 1981. – Vol. 196, no. 4. – P. 693–698.
370. Флуоресцентный способ измерения концентрации галогенид-ионов: пат. 2345352 Росс. Федерация, МПК7 G 01N 21/64 / Н. Н. Крук, А. С. Старухин, Н. Ж. Мамардашвили, В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова; заявитель Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси. – № а 2007122152/28; заявл. 13.06.2007; опубл. 27.01.2009 // Офиц. бюлл. / Роспатент. – 2009. – № 3. – С. 116.

371. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры; пер. с англ. / Б. Эггинс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
372. Wolynes, P. G. Dynamics of electrolyte solutions / P. G. Wolynes // *Journal Ann. Rev., Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 31. – P. 345–376.
373. Interactions of porphyrins and metalloporphyrins with single-stranded poly(dA) / R. F. Pasternack [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1990. – Vol. 29, no. 22. – P. 4483–4486.
374. Pasternack, R. F. Interactions of porphyrins with nucleic acids / R. F. Pasternack, E. J Gibbs, J. J. Villafranca // *Biochem.* – 1983. – Vol. 22, no. 10. – P. 2406–2414.
375. Vangberg, T. Monodeprotonated free base porphyrin / T. Vangberg, A. Ghosh // *Journal Phys. Chem., B.* – 1997. – Vol. 101, no. 9. – P. 1496–1497.
376. Гуринович, Г. П. Фотоника молекулярного кислорода / Г. П. Гуринович // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1991. – Т. 54, № 3. – С. 403–411.
377. Schweitzer, C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103, no. 5. – P. 1685–1757.
378. Ганжа, В. А. Тушение молекулярным кислородом возбужденных электронных состояний хлорофилла и родственных соединений и фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода / В. А. Ганжа, Б. М. Джагаров, Е. И. Сагун // *Фотобиология и мембранная биофизика / под ред. И. Д. Вологовского.* – Минск., 1999. – С. 221–243.
379. Механизм тушения триплетных состояний хлорофилла и родственных соединений молекулярным кислородом / Б. М. Джагаров [и др.] // *Химическая физика.* – 1987. – Т. 6, № 7. – С. 919–928.
380. Влияние вязкости среды на процессы тушения возбужденных состояний мезопорфирина кислородом / Е. И. Капинус [и др.] // *Теоритическая и экспериментальная химия.* – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 161–167.
381. Динамика тушения возбужденных электронных состояний органических молекул кислородом / Б. М. Джагаров [и др.] // *Изв. АН Эстонии. Физ. математика.* – 1991. – Т. 40, № 3. – С. 228–232.
382. Влияние диффузии на динамику тушения молекулярным кислородом возбужденных электронных состояний порфирина / Б. М. Джагаров [и др.] // *Химическая физика.* – 1993. – Т. 12, № 9. – С. 1232–1241.

383. Сагун, Е. И. Тушение кислородом флуоресценции порфина и его производных / Е. И. Сагун // Химическая физика. – 1994. – Т. 13, № 4. – С. 77–84.

384. Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода и квантовый выход интеркомбинационной конверсии в молекулах порфиринов и металлопорфиринов / Б. М. Джагаров [и др.] // Химическая физика. – 1987. – Т. 6, № 8. – С. 1069–1078.

385. Photophysics of the cationic 5,10,15,20-tetrakis(4-N-methylpyridyl) porphyrin bound to DNA, [poly(dA-dT)]<sub>2</sub> and [poly(dG-dC)]<sub>2</sub>: interaction with molecular oxygen studied by porphyrin triplet-triplet absorption and singlet oxygen luminescence / N. N. Kruk [et al.] // Journal Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1998. – Vol. 42, no. 3. – P. 181–190.

386. Салохиддинов, К. И. Прямое измерение времени жизни молекулярного кислорода в синглетном <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> состоянии, генерируемого в воде сенсибилизатором – порфирином / К. И. Салохиддинов, Б. М. Джагаров, Г. Д. Егорова // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 55, № 1. – С. 71–73.

387. Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода водорастворимыми порфиринами / А. А. Красновский [и др.] // Биофизика. – 1987. – Т. XXXII, № 6. – С. 982–993.

388. Эффективность фотосенсибилизированного водорастворимыми порфиринами образования синглетного кислорода / Б. М. Джагаров [и др.] // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 9. – С. 2450–2454.

389. Tanielian, C. Singlet oxygen production in water: aggregation and charge-transfer effects / C. Tanielian, C. Wolff, M. Esch // Journal Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, no. 16. – P. 6555–6560.

390. Борисов, С. М. Влияние процесса димеризации фотосенсибилизаторов – водорастворимых металлопорфиринов на эффективность образования синглетного кислорода / С. М. Борисов, И. А. Блинова, В. В. Васильев // Химия выс. энерг. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 219–223.

391. Origin of Second-Harmonic Generation in Vacuum-Evaporated Copper Phthalocyanine Film / T. Yamada [et al.] // Jpn. Journal Appl. Phys. Part 2. – 1995. – Vol. 34, no. 3A. – P. L299–L302.

392. Thickness Dependence of the Epitaxial Structure of Vanadyl Phthalocyanine Film / H. Hoshi [et al.] // Jpn. Journal Appl. Phys. Part 2. – 1994. – Vol. 33, no. 11A. – P. L1555–L1558.

393. Second-harmonic generation in thin films of copper phthalocyanine / K. Kumagi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, no. 19. – P. 14488–14495.
394. Hoshi, H. Second- and third-harmonic generations in ultrathin phthalocyanine films prepared by the molecular-beam epitaxy technique / H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Matuyama // *Journal Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70, no. 12. – P. 7244–7253.
395. Langmuir-Blodgett films of an asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine and the second-order non-linear optical properties / U. Liu [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1994. – Vol. 244, no. 1–2. – P. 943–946.
396. Neuman, R. D. Nonlinear grating behavior of phthalocyanine Langmuir-Blodgett films / R. D. Neuman, P. Shah, U. Akki // *Opt. Lett.* – 1992. – Vol. 17, no. 11. – P. 798–800.
397. Push-pull porphyrins and nonlinear optical materials / K. S. Susslik [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, no. 17. – P. 6928–6930.
398. Albert, I. D. L. Large molecular hyperpolarizabilities in “push-pull” porphyrins. Molecular planarity and auxiliary donor-acceptor effects / I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10, no. 3. – P. 753–762.
399. Push-pull arylethynyl porphyrins: new chromophores that exhibit large molecular first-order hyperpolarizabilities / S. M. LeCours [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, no. 6. – P. 1497–1503.
400. Priadarshy, S. Acetylenyl-linked, porphyrin-bridged, donor-acceptor molecules: a theoretical analysis of the molecular first hyperpolarizability in highly conjugated push-pull chromophore structures / S. Priadarshy, M. J. Therein, D. N. Beratan // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, no. 6. – P. 1504–1510.
401. Nonlinear optical properties of porphyrins / M. O. Senge [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, no. 19. – P. 2737–2774.
402. Ho, Z. Z. Third harmonic generation in phthalocyanines / Z. Z. Ho, C. Y. Yu, W. M. Heterington III // *Journal Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 62, no. 2. – P. 716–720.
403. Off-resonant third-order optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines / J. S. Shirk [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 55, no. 13. – P. 1287–1294.
404. Third-order nonlinear optical properties of metallophthalocyanines / J. S. Shirk [et al.] // *Int. Journal Nonlin. Opt.* – 1992. – Vol. 1, no. 4. – P. 699–726.

405. Third-order nonlinear optical properties of polymorphs of oxotitanium phthalocyanine / H. S. Nalwa [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, no. 41. – P. 10515–10517.
406. Resonant and non-resonant third-order optical properties of metallophthalocyanines / N. Q. Wang [et al.] // *Polymer.* – 1991. – Vol. 32, no. 4. – P. 1752–1755.
407. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules / C. Maloney [et al.] // *Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 121, no. 1. – P. 21–39.
408. Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities of Solutions of Some Mesogenic Metallotetraphenylporphyrins by Nanosecond Degenerate Four-Wave Mixing Method / T. Sakaguchi [et al.] // *Chem. Lett.* – 1992 – Vol. 21, no. 2. – P. 281–285.
409. Divakara Rao, K. Nonlinear optical studies in tetraphenylporphyrin-doped boric acid glass using picosecond pulses / K. Divakara Rao, S. Ananta Ramakrishna, P. K. Gupta // *Appl. Phys. B.* – 2001. – Vol. 72, no. 1. – P. 215–219.
410. Wen, T. C. Nonlinear light absorption in porphyrin derivatives including the complexes of the IIIa metal group / T. C. Wen, L. C. Hwang, W. Y. Lin // *Journal Chin. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 49, no. 5. – P. 875–881.
411. Nonlinear absorption of light: two-photon absorption and optical saturation in metalloporphyrins-doped boric acid glass / T. C. Wen [et al.] // *Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 286, no. 2. – P. 293–302.
412. Investigation of picosecond optical nonlinearity in porphyrin metal complexes derivatives / A. G. Bezerra Jr. [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 318, no. 3. – P. 511–516.
413. Zhang, Y. Theoretical study on metalloporphyrins with large second-order hyperpolarizabilities / Y. Zhang, Xiao-Zeng You // *Journal Chem. Res. S.* – 1999. – No. 2. – P. 156–157.
414. Third-order, nonlinear optical interactions of some benzporphyrins / D. V. G. L. N. Rao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58, no. 12. – P. 1241–1248.
415. Third-Order Optical Nonlinearities in Porphyrins with Extended  $\pi$ -Electron Systems / M. Hosoda [et al.] // *Jpn. Journal Appl. Phys. Part 2.* – 1992. – Vol. 31, no. 3A. – P. L249–L251.
416. Investigation of the linear and nonlinear optical response of edge-linked conjugated zinc porphyrin oligomers by optical spectroscopy and configuration interaction techniques / D. Beljonne [et al.] // *Journal Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106, no. 23. – P. 9439–9460.



417. Martin, S. J. Quadratic electro-optic non-linearity of a conjugated porphyrin polymer measured in the Q-band one-photon resonance region / S. J. Martin, H. L. Anderson, D. D. C. Bradley // *Adv. Mater. Opt. Electr.* – 1994. – Vol. 4, no. 4. – P. 277–283.
418. Degenerate four-wave mixing studies of butadiyne-linked conjugated porphyrin oligomers / J. R. G. Torne [et al.] // *Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 248, no. 2. – P. 181–193.
419. Kueber, S. M. Large third-order electronic polarizability of a conjugated porphyrin polymer / S. M. Kueber, R. G. Denning, H. L. Anderson // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, no. 2. – P. 339–347.
420. Terazima, M. The third-order nonlinear optical properties of porphyrin oligomers / M. Terazima, H. Shimizu, A. Osuka // *Journal Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81, no. 7. – P. 2946–2951.
421. Chen, Lin X. Third order nonlinear optical properties of bacteriochlorophylls in bacterial photosynthetic light-harvesting proteins / X. Chen Lin, P. D. Laible // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 270, no. 3. – P. 255–262.
422. Göppert-Meier, M. Elementarakte mit zwei Quantensprüngen / M. Göppert-Meyer // *Ann. Phys.* – 1931. – Vol. 9. – P. 275–294.
423. Бредихин, В. И. Двухфотонное поглощение и спектроскопия / В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин // *Успехи физических наук.* – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 3–43.
424. Воропай, Е. С. Поляризация нелинейной люминесценции / Е. С. Воропай, В. А. Гайсенюк, И. И. Жолнеревич // *Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем* / под ред. Е. С. Воропая, К. Н. Соловьева, Д. С. Умрейко. – Минск: БГУ, 2002. – С. 229–244.
425. Two-Photon Absorption of Tetraphenylporphin Free Base / M. Kruk [et al.] // *Journal Lumin.* – 2003. – Vol. 105, no. 1. – P. 45–55.
426. Enhancement of two-photon absorption in tetrapyrrolic compounds / A. Karotki [et al.] // *Journal Opt. Soc. Am. B.* – 2003. – Vol. 20, no. 2. – P. 321–332.
427. Vibrational circular dichroism of tetraphenylporphyrin in peptide complexes? A computational study / P. Bour [et al.] // *Chirality.* – 2000. – Vol. 12. – P. 191–198.
428. Rodriguez, J. Optical properties of metalloporphyrin excited states / J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten // *Journal Am. Chem. Soc.* – 1989. Vol. 111, no. 17. – P. 6500–6506.
429. Picosecond flash photolysis: Transient absorption in Sn(IV), Pd(II), and Cu(II) porphyrins / D. Magde [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 29, no. 2. – P. 183–188.

430. Study of higher excited singlet states of zinc(II)-tetraphenylporphin / S. Tobita [et al.] // *Journal Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81, no. 7. – P. 2962–2969.
431. A theoretical investigation of the one- and two-photon properties of porphyrins / M. B. Masthay [et al.] // *Journal Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 84, no. 7. – P. 3901–3915.
432. Nakatsuji, H. Excited and ionized states of free base porphin studied by symmetry adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method / H. Nakatsuji, J. Hasegawa, M. Hada // *Journal Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 104, no. 6. – P. 2321–2329.
433. Singlet Molecular Oxygen Photosensitization upon Two-Photon Excitation of Porphyrin in Aqueous Solution / M. Kruk [et al.] // *Lith. Journal Phys.* – 2005. – Vol. 45, no. 2. – P. 115–123.
434. Efficient singlet oxygen generation upon two-photon excitation of new porphyrin with enhanced nonlinear absorption / A. Karotki [et al.] // *IEEE Journal Select. Topics in Quant. Electr.* – 2001. – Vol. 7, no. 6. – P. 971–975.
435. Resonance enhancement of two-photon absorption in porphyrins / M. Drobizhev [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 355, no. 2. – P. 175–182.
436. Кузьмицкий, В. А. Возбужденные состояния четной симметрии металлокомплексов порфина и его производных / В. А. Кузьмицкий // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2001. – Т. 68, № 5. – С. 581–586.
437. Simultaneous two-photon excitation of photodynamic therapy agents / E. A. Wachter [et al.] // T. Journal Dougherty, Ed., *Proc. SPIE.* – 1998. – Vol. 3269. – P. 68–74.
438. Goyan, R. L. Near-infrared two-photon excitation of protoporphyrin IX: photodynamics and photoproduct Generation / R. L. Goyan, D. T. Gramb // *Photochem. Photobiol.* – 2000. – Vol. 72, no. 6. – P. 821–827.
439. Gramb, D. T. Dynamic behavior of photosensitizers after multiphoton excitation / D. T. Gramb, R. L. Goyan // A. Periasamy, P. T. C. So, Ed., *Proc. SPIE.* – 2001. – Vol. 4262. – P. 41–47.
440. Two-photon absorption investigation in reduced and oxidized cytochrome c solutions / A. A. Andrade [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 390, no. 4–6. – P. 506–510.
441. Drastic enhancement of two-photon absorption in porphyrins associated with symmetrical electron-accepting substitution / M. Drobizhev [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 361, no. 3. – P. 504–512.

442. Spectral-luminescent and quantum-chemical study of azaporphyrin molecules / S. S. Dvornikov [et al.] // Journal Lumin. – 1981. – Vol. 23, no. 3–4. – P. 373–392.
443. Хелевина, О. Г. Реакции замещения тетраазапорфиринов / О. Г. Хелевина, Н. В. Чижова // Успехи химии порфиринов / под. ред. О. А. Голубчикова. – СПб., 2001. – Т. 3. – С. 72–86.
444. Drobizhev, M. Persistent spectral hole burning by simultaneous two-photon absorption / M. Drobizhev, A. Karotki, A. Rebane // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 334, no. 1. – P. 76–82.
445. Two-photon excited coherence gratings in inhomogeneously broadened organic solid / A. Karotki [et al.] // Journal Modern Opt. – 2002. – Vol. 49, no. 3/4. – P. 379–390.
446. Двухфотонное возбуждение в фотодинамической терапии / Н. Крук [и др.] // Лазерная физика и применения лазеров: сб. трудов Междунар. конф. Минск, 14–16 мая 2003 г. / под. ред. Н. С. Казака [и др.]. – Минск, 2003. – С. 263–265.
447. Перспективы использования двухфотонного поглощения в фотодинамической терапии / Н. Крук [и др.] // Современные проблемы физики: материалы школы-семинара молодых ученых и спец. Минск, 19–21 мая 2004 г. / под. ред. Ю. А. Курочкина [и др.]. – Минск, 2004. – С. 14–18.
448. Two-photon excitation spectroscopy of thylakoid membranes from *Phaeodactylum tricornutum*: Evidence for an *in vivo* two-photon-allowed carotenoid state / A. P. Shreve [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 170, no. 1. – P. 51–56.
449. Dramatic enhancement of intrinsic two-photon absorption in a conjugated porphyrin dimer / A. Karotki [et al.] // Phys. Chem. Chem Phys. – 2004. – Vol. 6. – P. 7–10.
450. Understanding Strong Two-Photon Absorption in  $\pi$ -Conjugated Porphyrin Dimers via Double-Resonance Enhancement in a Three-Level Model / M. Drobizhev [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, no. 47. – P. 15352–15353.
451. Strong two-photon absorption of self-assembled butadiyne linked bisporphyrin / K. Ogawa [et al.] // Journal Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125, no. 44. – P. 13356–13357.
452. Porphyrins with Greatly Enhanced Two-Photon Absorption for Photodynamic Therapy / F. Meng [et al.] // Polym. Mater: Science and Engineer. – 2003. – Vol. 89. – P. 462–463.

453. Singlet oxygen generation via two-photon excited FRET / W. R. Dichtel [et al.] // *Journal Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, no. 17. – P. 5380–5381.

454. Bonnett, R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy / R. Bonnett // *Chem. Soc. Rev.* – 1995. – No. 24. – P. 19–33.

455. Karotki, A. Simultaneous two-photon absorption of tetrapyrrolic molecules: from femtosecond coherence experiments to photodynamic therapy: Ph. D. Dissertation / A. Karotki. – Bozeman, MT, 2003. – 217 p.

456. Двухфотонное возбуждение фталоцианинов алюминия / Ю. П. Мешалкин [и др.] // *Квантовая электроника.* – 1999. – Т. 29, № 3. – С. 227–229.

457. Zipfel, W. R. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences / W. R. Zipfel, R. M. Williams, W. W. Webb // *Nature Biotechnol.* – 2003. – Vol. 21, no. 11. – P. 1369–1377.

458. Kelbauskas, L. Internalization of aggregated photosensitizers by tumor cells: subcellular time-resolved fluorescence spectroscopy on derivatives of pyropheophorbide-a ethers and chlorine  $e_6$  under femtosecond one- and two-photon excitation / L. Kelbauskas, W. Dietel // *Photochem. Photobiol.* – 2002. – Vol. 76, no. 6. – P. 686–694.

459. Addressing considerations of 3-D optical memories with photoabsorptive and refractive materials / Q. W. Song [et al.] // *Opt. Mem. Neural Netw.* – 1997. – Vol. 6. – P. 297–303.

460. Rebane, A. Frequency-domain gratings by simultaneous absorption of two photons / A. Rebane, M. Drobizhev, A. Karotki // *Journal Lumin.* – 2002. – Vol. 98, no. 1–4. – P. 341–353.

461. Optimizing two-photon absorption for volumetric optical data storage / N. S. Makarov [et al.] // *Journal Opt. Soc. Am., B.* – 2007. – Vol. 24, no. 8. – P. 1884–1885.

462. Bajema, L. Porphyrins XXIII: Fluorescence of the second excited singlet and quasiline structure of zinc tetrabenzoporphin / L. Bajema, M. Gouterman, C. B. Rose // *Journal Mol. Spectr.* – 1971. – Vol. 39, no. 3. – P. 421–431.

463. Исследование флуоресценции индуцированной переходами из высших возбужденных состояний хлорофиллоподобных молекул / И. Е. Залесский [и др.] // *Докл. АН СССР. Сер. физ.* – 1973. – Т. 210, № 2. – С. 312–315.

464. Luminescence of Yttrium(III), Lutetium(III), and Thorium(IV) porphyrin complexes / L. A. Martarano [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1976. – Vol. 80, no. 21. – P. 2389–2393.

465.  $S_2 \rightarrow S_1$  Fluorescence of some metalloporphyrins / Y. Kurabayashi [et al.] // Journal Phys. Chem. – 1984. – Vol. 88, no. 7. – P. 1308–1310.

466. Excitation relaxation of zinc and free base porphyrin probed by femtosecond fluorescence spectroscopy / S. Akimoto [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 309, no. 2. – P. 177–182.

467. Ohno, O. Luminescence of some metalloporphyrins including the complexes of the IIIb metal group / O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi // Journal Chem. Phys. – 1985. – Vol. 82, no. 4. – P. 1779–1787.

468. Kaizu, Y. Upper excited-state emission of a covalently linked porphyrin dimer / Y. Kaizu, H. Maekawa, H. Kobayashi // Journal Phys. Chem. – 1986. – Vol. 90, no. 18. – P. 4234–4238.

469. Electron transfer quenching of  $S_2$  state fluorescence of Zn-tetraphenylporphyrin / H. Chosrowjan [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 242, no. 3. – P. 644–649.

470. Photoinduced electron transfer from higher excited state of porphyrin in a Zinc-porphyrin-Ruthenium(II) *tris*-bipyridine dyad / D. Le Gourrierc [et al.] // Journal Phys. Chem., A. – 1999. – Vol. 103, no. 5. – P. 557–559.

471. Intramolecular energy relaxation and competing electron transfer in porphyrin-acceptor supermolecule systems / Y. Shibata [et al.] // Journal Lumin. – 2000. – Vol. 87–89, no. 1. – P. 757–759.

472. Picosecond fluorescence study of the lifetimes of metalloporphyrin  $S_1$  and  $S_2$  states / J. Aaviksoo [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 111, no. 3. – P. 275–278.

473. Gurzadyan, G. G. Time-resolved fluorescence spectroscopy of high-lying electronic states of Zn-tetraphenylporphyrin / G. G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson // Journal Chem. Phys. – 1998. – Vol. 108, no. 2. – P. 385–388.

474. Кузьмицкий, В. А. Расчет электронных спектров молекулы порфина в приближении ППДП/С / В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27, № 4. С. 724–730.

475. Fluorescence from Upper Excited States of Porphyrins with One- and Two-photon Absorption / M. Kruk [et al.]; eds.: S. Tikhomirov, T. Udem, V. Yudin, M. Pshenichnikov, O. Sarkisov, Eds., Proc. SPIE. – 2007. – Vol. 6727. – P. 67272F-1–67272F-8.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Введение .....	6
Глава 1. Молекулярная структура и разнообразие тетрапиррольных соединений .....	11
Глава 2. Электронная структура тетрапиррольных соединений. (Анти)ароматичность .....	27
Глава 3. Электронные спектры поглощения тетрапиррольных соединений .....	42
Глава 4. Конформационная подвижность макроцикла. Неплоские конформеры .....	51
Глава 5. Водорастворимые производные тетрапиррольных молекул. Галохромия .....	62
Глава 6. Характеристика каналов дезактивации энергии электронного возбуждения порфиринов. Особенности дезактивации неплоских конформеров .....	76
Глава 7. Роль <i>мезо</i> -арилзамещения макроцикла в формировании каналов дезактивации энергии фотовозбуждения. <i>Орто</i> -эффект. Атропоизомерия .....	86
Глава 8. Кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла и их влияние на дезактивацию возбужденных синглетных состояний моно- и дважды протонированных форм .....	97
Глава 9. Интеркомбинационная конверсия в дважды протонированных формах порфиринов. Эффект внутреннего тяжелого атома .....	112

Глава 10. Спектрально-люминесцентные характеристики монодепротонированной формы порфирина. Делокализация протона в ядре макроцикла.....	121
Глава 11. Тушение возбужденных состояний молекулярным кислородом. Фотосенсибилизированное образование синглетного молекулярного кислорода.....	128
Глава 12. Нелинейно-оптические явления. Квадратичная и кубическая нелинейные восприимчивости тетрапиррольных молекул .....	136
Глава 13. Двухфотонное поглощение тетрапиррольных молекул и его применение.....	147
Глава 14. Флуоресценция из верхних возбужденных состояний. Четные электронные состояния .....	165
Литература.....	172

Научное издание

**Крук** Николай Николаевич

**СТРОЕНИЕ  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Монография

Редактор *Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *А. А. Селиванова*

Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 30.12.2019. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 12,6 . Уч.-изд. л. 13,0.

Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.